Der Gebrauch von
Farbenindicatoren

Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration

von

Dr. I. M. Kolthoff
Konservator am Pharmazeutischen Laboratorium
der Reichs-Universität Utrecht

Zweite, verbesserte Auflage

Mit 21 Textabbildungen
und einer Tafel



Berlin
Verlag von Julius Springer
1923



Vorwort zur ersten Auflage.

Die Farbenindicatoren werden hauptsächlich bei den Neutralisationsanalysen und bei colorimetrischen Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration verwendet. Bei der Neutralisation von Säuren oder Basen muß der zugefügte Indicator gerade beim Erreichen des Äquivalenzpunktes seine Farbe verändern, wie man sagt „umschlagen". Nun ist die Konzentration der Wasserstoffionen im Äquivalenzpunkte nicht stets die gleiche; sie hängt ab von der Dissoziationskonstante der Säure oder Base, welche titriert wird, oder mit der man titriert. Hieraus folgt bereits, daß es nicht möglich ist, sämtliche Neutralisationsanalysen mit einem und demselben Indicator auszuführen. Die Wahl des zweckmäßigsten Indicators ist also abhängig von den Eigenschaften der jeweils in Frage kommenden Säuren oder Basen. Um dieses deutlich zu erkennen, ist es zweckmäßig, das Wesen der Neutralisationsreaktion ausführlich zu besprechen, was im ersten Kapitel geschehen ist. Im zweiten Kapitel wird darauf die Beziehung zwischen dem Farbumschlag eines Indicators und der Wasserstoffionenkonzentration erörtert. Im Anschluß daran wird im dritten Kapitel die Anwendung der Indicatoren bei der Neutralisationsanalyse behandelt.

In den letzten 10 Jahren werden auch die Farbenindicatoren mehr und mehr zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration benutzt (vgl. fünftes Kapitel). Im vierten Kapitel ist ausführlich besprochen, in welcher Weise die Farbe einer Indicatorlösung abgesehen von der Wasserstoffionenkonzentration noch von verschiedenen anderen Faktoren beeinflußt wird. Die colorimetrische Methode stellt nur ein indirektes Verfahren dar, die erzielten Ergebnisse müssen also mit den Ergebnissen nach einer Standardmethode unter den gleichen Bedingungen verglichen werden. Da aber die colorimetrische Methode recht schnell auszuführen ist, wird man sie natürlich möglichst vielseitig anwenden. Die Indicatorpapiere sind ein äußerst handliches Mittel, um die Reaktion einer Flüssigkeit festzustellen. Im sechsten Kapitel

werden ihre Eigenschaften und ihre Verwendungsmöglichkeiten zur quantitativen Bestimmung von p_H diskutiert. Endlich habe ich im siebenten Kapitel einen kurzen theoretischen Überblick über die Ursachen des Farbumschlages gegeben. Hantzsch hat aus seinen zahlreichen wichtigen Versuchen gefolgert, daß die alte Theorie von Wilhelm Ostwald bestimmt unrichtig ist. Da aber die Ostwaldsche Theorie vom didaktischen Standpunkt aus so sehr viel Vorteile bietet, habe ich seine Definition so weit abgeändert, daß sie nicht mehr der Ansicht von Hantzsch widerspricht. Die Auffassung von Julius Stieglitz kam hier trefflich zu paß.

Diese Arbeit erhebt keinen Anspruch darauf, lückenlos alles aufzuzählen, was von den Farbenindicatoren bekannt ist. Besonders habe ich das organisch-chemische Gebiet völlig außer Betracht gelassen, da die ausgezeichnete Monographie von Thiel, „Der Stand der Indicatorenfrage (1912)", fast ausschließlich diesem Gegenstand gewidmet ist. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus sind die Indicatoren durch Niels Bjerrum in seinem ausgezeichneten Werke „Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen (1914)" eingehend behandelt. Dieser Arbeit im besonderen hat Verfasser viel zu verdanken. Die ausgezeichneten Arbeiten von E. B. R. Prideaux, „The Theory and Application of Indicators (1918)", und von W. Mansfield Clark, „The Determination of Hydrogen Ions (1920)" kam erst in meine Hände, als das Manuskript bereits druckfertig war. Wo es nötig war, sind jedoch die Auffassungen dieser letzten Autoren berücksichtigt. Besonders in der Literaturübersicht des fünften Kapitels wurde die vollständige Liste von Clark dankbar benutzt.

Ich habe mich in der vorliegenden Arbeit bemüht, die praktische Anwendung der Farbenindicatoren in den Vordergrund zu stellen, ohne dabei jedoch die theoretischen Begründungen zu vergessen. Hoffentlich habe ich hiermit mein Ziel erreicht, allen denjenigen, die viel Farbenindicatoren bei Titrationen oder colorimetrischen Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration benutzen, einen praktischen Leitfaden zu geben, ohne sie allzuviel mit schwierigen physikalisch-chemischen Ableitungen zu plagen.

Utrecht, September 1921.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Das stets zunehmende Interesse für die Untersuchung der Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration sowohl in Fragen der wissenschaftlichen wie angewandten Chemie, zumal in der Biochemie und Bakteriologie, ließ annehmen, daß die erste Auflage dieses Büchleins einem Bedürfnis entgegenkam, weil darin u. a. das einfache colorimetrische Verfahren zur Bestimmung der H-Ionenkonzentration ausführlich behandelt war. Aus der günstigen Aufnahme in den verschiedenen Fachblättern und dem raschen Absatz der ersten Auflage geht hervor, daß das Büchlein in der Tat sich vielen als nützlich erwiesen hat.

Da die Einteilung des Stoffes in der Praxis zu genügen schien, habe ich dieselbe bei der Bearbeitung der zweiten Auflage unverändert gelassen. Im übrigen sind im Text nur wenige Änderungen, dafür aber um so mehr Ergänzungen angebracht worden, von denen die wichtigsten hier aufgezählt seien:

Im ersten Kapitel wird eine graphische Darstellung angegeben, aus der man ohne weiteres [H·] aus p_H und umgekehrt ableiten kann. Ferner wurde eine andere graphische Darstellung von Schoorl übernommen, auf der der Dissoziationsgrad einer Säure- oder Basenlösung bei bekannter Dissoziationskonstante und Konzentration abzulesen ist.

Bei der Hydrolyse wird auch die der sauren Salze behandelt, während bei den Säuren auch die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration von zweibasischen Säuren angegeben wird. Bei der Besprechung der Pufferwirkung habe ich die wichtigen Betrachtungen von Donald D. van Slyke verarbeitet und die Stärke der Pufferwirkung quantitativ in der Pufferkapazität ausgedrückt.

Schließlich ist am Ende bei der Behandlung der Neutralisationskurven auch die eines Gemisches zweier Säuren mit abweichenden Dissoziationskonstanten besprochen worden.

Im zweiten Kapitel ist eine besonders ausführliche Besprechung der wichtigsten Eigenschaften von Farbindicatoren vorgenommen worden, wobei, soweit möglich, auf die bekannten Tabellen von Schulz und Julius verwiesen ist. Wiederholt findet man nämlich, daß ein Farbstoff, der gleichzeitig als Indicator

gebraucht wird, unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht wird. Es schien daher wünschenswert, eine kurze Beschreibung der Indicatoren zu besitzen, so daß man feststellen kann, ob man das gute Erzeugnis in den Händen hat. Ferner wird die Veränderung in der Empfindlichkeit der Indicatoren bei höheren Temperaturen ausführlich behandelt, während in einem besonderen Abschnitt das Verhalten der Indicatoren in alkoholischer Lösung besprochen wird.

Im dritten Kapitel ist besonders auf die Anwendung der Sulfonphthaleine von Clark und Lubs Bezug genommen, während in einem besonderen Abschnitt die Titration eines Gemisches zweier Säuren bzw. Basen mit sehr abweichenden Dissoziationskonstanten behandelt wird.

Das vierte Kapitel, in dem die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auseinandergesetzt ist, ist in allen Unterteilen ausführlich durchgearbeitet.

Auch im fünften Kapitel sind verschiedene Zusätze über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration auf den verschiedenen Gebieten der Chemie gemacht worden. An Hand einzelner Beispiele ist die Bedeutung auf den verschiedenen Gebieten erläutert, während sonst auf das Schrifttum verwiesen ist.

Bei dem Kapitel über Indicatorpapiere habe ich einige neue Papiere hinzugefügt.

Am Schluß wurde das Verzeichnis der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen ergänzt. Im besonderen mache ich darauf aufmerksam, daß die Werte für die Dissoziationskonstanten vieler Alkaloide, die in der ersten Auflage angegeben waren, durch neue ersetzt sind. Bei einer vorgenommenen Untersuchung zeigte sich nämlich, daß die meisten in der Literatur angegebenen Werte fehlerhaft sind, selbst in bezug auf die Größenordnung.

Auch jetzt bin ich gern wieder bereit, aufbauende Kritik und Mitteilung von Wünschen über weitere Ergänzungen mit Dank entgegenzunehmen.

Utrecht, im Juli 1923.

Der Verfasser.



Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erstes Kapitel.

Zweites Kapitel.

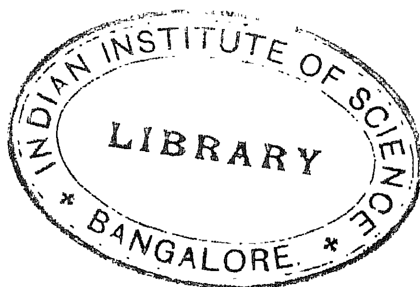
Drittes Kapitel.

Viertes Kapitel.

Fünftes Kapitel.

Sechstes Kapitel.

Siebentes Kapitel.

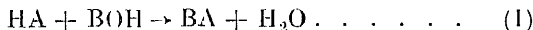




Erstes Kapitel.

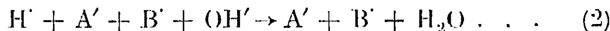
Die Neutralisationsanalyse.

1. Das Prinzip der Neutralisationsanalyse. Bei dem Neutralisationsverfahren bestimmt man die Konzentration einer Säure durch Titration mit einer Base bis zum neutralen Salz. Umgekehrt wird in gleicher Weise die Stärke einer Base bestimmt. Wenn man die Säure durch den Ausdruck HA und die Base durch die Formel BOH darstellt, wird der Verlauf der Umsetzung durch folgende Gleichung versinnbildlicht:



$$HA + BOH \rightarrow BA + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie sind Elektrolyte in ihren wässerigen Lösungen teilweise in ihre Ionen zerfallen. So ist die Säure HA also teilweise in H-Ionen und A-Ionen, BOH in B-Ionen und OH-Ionen, das Salz BA in gleicher Weise in B-Ionen und A-Ionen gespalten. Man kann also die Gleichung (1) besser in folgender Form schreiben:



$$H^{\cdot} + A' + B^{\cdot} + OH' \rightarrow A' + B^{\cdot} + H_2O \quad . \; . \; . \quad (2)$$

Mit anderen Worten, A' und $B^{\cdot}$ werden durch die Reaktion nicht berührt, da sie vorher und nachher unverändert in der Lösung vorhanden sind. Die Umsetzung besteht also einzig in der Vereinigung von H-Ionen und OH-Ionen zum Wasser, also:



$$H^{\cdot} + OH' \leftrightarrows H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Nun ist aber auch das reinste Wasser zu einem — freilich sehr kleinen — Teil in $H^{\cdot}$ und OH' dissoziiert, so daß die Gleichung (3) als eine umkehrbare Reaktion geschrieben werden muß. Wenn beide Seiten dieser Gleichung im Gleichgewicht sind, können wir unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes schreiben:

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [OH']}{[H_2O]} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Die Klammern bedeuten die Molarkonzentrationen der Komponenten.

Wenn man mit verdünnten wässerigen Lösungen arbeitet, kann man die Konzentration des Wassers als Konstante ansehen. Dann wird aus Gleichung (4):

$$[H^{\cdot}] \times [OH'] = K' = K_{H_2O} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Diese Gleichung (5) ist die Grundlage der Neutralisationsanalyse. K_{H_2O} ist die Dissoziationskonstante oder besser gesagt die Ionisierungskonstante oder das Ionenprodukt des Wassers. Das Wasser spaltet gleichzeitig — freilich nur bis zu einem geringen Betrage — Hydroxyl- und Wasserstoffionen ab. Die Ionisierungskonstante des Wassers ist nur sehr klein und ist durch verschiedene Forscher mit guter Übereinstimmung bestimmt. Die Konstante ändert sich sehr stark mit der Temperatur. Nachstehende Tabelle gibt die Werte für die Dissoziationskonstanten des Wassers für verschiedene Wärmegrade nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER (1) wieder [1]).

Dissoziations- (Ionisierungs-) Konstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	K_{H_2O}	p_{H_2O}
0°	$0{,}12 \times 10^{-14}$	14,93
18°	$0{,}59 \times$ —	14,23
25°	$1{,}04 \times$ —	13,98
50°	$5{,}66 \times$ —	13,25
100°	$58{,}2 \times$ —	12,24

2. Die Reaktion einer Flüssigkeit. In reinem Wasser ist die Menge der Wasserstoffionen gleich der Menge der Hydroxylionen. Setzen wir der Einfachheit halber $K_{H_2O} = 10^{-14}$, so finden wir für reines Wasser:

$$[H^{\cdot}]^2 = [OH']^2 = 10^{-14},$$

oder:

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}.$$

In 10 000 000 l Wasser sind also 1 g Wasserstoff und 17 g Hydroxyl in Ionenform vorhanden. In sauren Lösungen ist die Menge von $[H^{\cdot}]$ größer als die von $[OH']$, in alkalischen Lösungen verhalten

[1]) Vgl. auch S. 212, Tabelle I.

sich die Werte umgekehrt. Das Produkt der beiden Größen bleibt aber immer konstant.

Wenn also der Wert für $[H^{\cdot}]$ größer als 10^{-7} ist, so sprechen wir von einer saur en Reaktion. Ist aber $[OH']$ größer als 10^{-7}, so liegt eine alkalische Reaktion vor; ist $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$, so haben wir die neutrale Reaktion.

Hierbei ist immer vorausgesetzt, daß die Temperatur etwa 23° ist, so daß immer $K_{H_2O} = 10^{-14}$ bleibt.

Aus der Gleichung (5) folgt:

$$[H^{\cdot}] = \frac{K_{H_2O}}{[OH']} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

und

$$[OH'] = \frac{K_{H_2O}}{[H^{\cdot}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Wenn wir nun $[H^{\cdot}]$ kennen, können wir $[OH']$ berechnen und umgekehrt. FRIEDENTHAL (2) hat empfohlen, die Reaktion einer Flüssigkeit, auch wenn sie alkalisch ist, nur durch die Konzentration von $[H^{\cdot}]$ auszudrücken. Durch Anwendung der Gleichung (6) kann man dann stets $[OH']$ berechnen.

Für verschiedene Fälle hat es sich als praktischer erwiesen, die Konzentration der Wasserstoffionen nicht als solche auszudrücken, sondern durch den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration oder durch den Logarithmus ihres reziproken Wertes. Dieser Vorschlag stammt von SÖRENSEN (3), der den Wert Wasserstoffexponent nennt und durch das Zeichen p_H ausdrückt. Es ist dann:

$$p_H = -\log [H^{\cdot}] = \log \frac{1}{[H^{\cdot}]},$$

$$[H^{\cdot}] = 10^{-p_H}.$$

Beispiel: $[H^{\cdot}] = 10^{-5,0}$, $\quad p_H = 5,0$

$$[H^{\cdot}] = 3 \times 10^{-5} = 10^{(\log 3) - 5} = 10^{-4,52} \qquad p_H = 4,52.$$

Umgekehrt entspricht z. B. $p_H = 4,3$ einer $[H^{\cdot}] = 10^{-4,3} = 10^{-5+0,7} = 5,0 \times 10^{-5}$.

Einfach kann man $[H^{\cdot}]$ aus p_H oder umgekehrt graphisch ableiten, wie dies in Abb. 1 dargestellt ist. Die p_H-Skala ist von 0,0 bis 1,0 in zehn gleiche Teile geteilt, die entsprechende $[H^{\cdot}]$-Skala ist logarithmisch abgeleitet. Jede Dezimale des Wasserstoffexponenten

entspricht der auf der unteren Reihe angegebenen Zahl der Wasserstoffionenkonzentration (Abb. 1).

Wenn wir in gleicher Weise den Hydroxylexponenten definieren wie den Wasserstoffexponenten und den negativen Logarithmus von K_{H_2O} p_{H_2O} nennen, so folgt aus Gleichung (5):

$$p_H + p_{OH} = p_{H_2O} \quad \dots\dots\dots \quad (8)$$

Im Falle, daß $K_{H_2O} = 10^{-14}$ ist, ist $p_{H_2O} = 14$. Es wird also aus der Gleichung (8):

$$p_H + p_{OH} = 14 \quad \dots\dots\dots \quad (9)$$

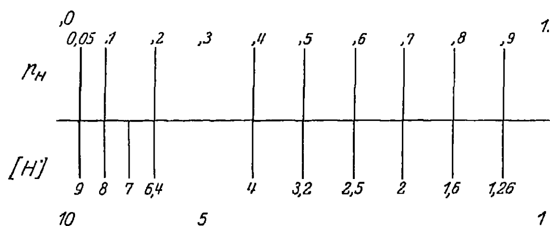


Abb. 1. Zusammenhang zwischen p_H und [H'].

In reinem Wasser ist $p_H = p_{OH} = 7$. Nun können wir die Reaktionen auch auf folgende Weise kennzeichnen:

$p_H = p_{OH} = 7$ neutrale Reaktion,

$p_H < 7 < p_{OH}$ saure Reaktion,

$p_H > 7 > p_{OH}$ alkalische Reaktion.

Je kleiner also der Wasserstoffexponent ist, um so saurer ist die Flüssigkeit, und je kleiner der Hydroxylexponent ist, um so stärker alkalisch ist sie. Wenn der Wasserstoffexponent um eins kleiner wird, so wird die Wasserstoffionenkonzentration zehnmal größer. Besonders bei graphischen Darstellungen bietet der Gebrauch des Wasserstoffexponenten statt der Konzentration Vorteile.

3. Säuren und Basen. Wie bekannt, nennt man Säuren solche Stoffe, die in wässeriger Lösung Wasserstoffionen abspalten. Basen sind Körper, die Hydroxylionen abspalten. Zwischen den verschiedenen Säuren und verschiedenen Basen bestehen aber quantitative Unterschiede in der Stärke des sauren oder basischen Charakters. Je größer der Dissoziationsgrad ist, um so stärker ist die betreffende Säure oder Base.

Drücken wir wieder die Säure durch HA aus, so ist sie folgendermaßen dissoziiert:



$$HA \rightleftarrows H^{\cdot} + A' \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [A']}{[HA]} = K_{HA} \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

K_{HA} bedeutet die Dissoziationskonstante der Säure und [HA] ist die Konzentration der nicht ionisierten Säure. In einer reinen wässerigen Lösung einer Säure ist $[H^{\cdot}] = [A']$, in einer solchen Lösung ist also

$$\frac{[H^{\cdot}]^2}{[HA]} = \frac{[A']^2}{[HA]} = K_{HA} \text{ oder}$$

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_{HA}\,[HA]} \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

Diese Gleichung gilt aber nicht für sehr starke, sondern nur für mittelstarke und schwache Säuren. Wenn wir nun für eine schwache Säure mit Hilfe der Gleichung (11) den Dissoziationsgrad α berechnen, finden wir oft, daß αc (welche in der reinen Säurelösung der Wasserstoffionenkonzentration gleich ist) meistens gegenüber der Gesamtkonzentration c klein ist, so daß wir ihn in bezug auf [HA] ohne großen Fehler vernachlässigen und also für [HA] die Gesamtkonzentration der Säure c einsetzen können. Die Gleichung (12) geht dann über in:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_{HA} \cdot c} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Wenn wir nun p_H berechnen wollen und den negativen Logarithmus von K_{HA} den S ä u r e e x p o n e n t e n p_{HA} nennen, so finden wir:

$$p_H = \tfrac{1}{2}\, p_{HA} - \tfrac{1}{2} \log c \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

Daß wir [HA] in vielen Fällen gleich c setzen können, zeigt sich in folgendem Beispiel:

Die Dissoziationskonstante von Essigsäure beträgt bei 18° $1{,}8 \times 10^{-5}$. Das Verdünnungsgesetz von Ostwald, das sich ohne Schwierigkeiten ableiten läßt, heißt:

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K_{HA} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

Hierin bedeutet also c die Gesamtkonzentration der Säure,
α den Dissoziationsgrad,
V ist die Verdünnung und der reziproke Wert der Konzentration c
und K_{HA} ist die Dissoziationskonstante.

In der nachstehenden Tabelle ist nun α für verschiedene Konzentrationen (c) berechnet und in Prozenten von c ausgedrückt.

$$K_{HA} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

c	100 α	[H˙] berechnet nach Gleichung (15)		[H˙] berechnet nach Gleichung (13)		Δ in %
1/8	1,2	1,50	10^{-3}	1,50	10^{-3}	0 %
1/16	1,7	1,06	—	1,06	—	0 %
1/32	2,4	0,75	—	0,75	—	0 %
1/128	4,7	0,37	—	0,376	—	1,5 %
1/1024	12,7	0,12	—	0,135	—	10 %

Wenn α bekannt ist, so ist [H˙] gleich α c und kann so schnell berechnet werden.

Aus dieser Tabelle folgt u. a., daß 0,1 n-Essigsäure zu etwa 1% in Ionen zerfallen ist. Wir können nun bei der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration in dieser Lösung ohne merklichen Fehler annehmen, daß die Konzentration der nicht ionisierten Säure gleich der Gesamtkonzentration ist. Durch vereinfachte Berechnung unter Vernachlässigung von α (Gleichung 13) und durch genaue Berechnung unter der Berücksichtigung von α (Gleichung 15) erhält man in der 0,1 n-Lösung den gleichen Betrag $[H^{\cdot}] = 1{,}35 \times 10^{-3}$.

Die Gleichung (13) behält also ihre Gültigkeit nur für die Fälle, in denen K_{HA} klein und die Verdünnung nicht allzu groß ist. Wenn aber der Dissoziationsgrad nicht mehr vernachlässigt werden darf, müssen wir zur Berechnung von [H˙] die Gleichung (12) benutzen, die wir auch schreiben können:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_{HA}(c - [H^{\cdot}])} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

oder:

$$[H^{\cdot}] = -\frac{K_{HA}}{2} + \sqrt{\frac{K_{HA}^2}{4} + K_{HA} \cdot c} \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

Es ist von Bedeutung, zu wissen, unter welchen Umständen wir die einfache Gleichung (13) noch zur Berechnung der Disso-

ziationskonstante einer Lösung anwenden können, wenn wir bei der Ableitung keinen größeren Fehler als relativ 1% zulassen wollen.

Bei der folgenden Ableitung mache ich von einer Bemerkung von M. J. E. VERSCHAFFELT (4) in einer „Fußnote" einer Veröffentlichung von N. SCHOORL (4) Gebrauch.

Nach dem Verdünnungsgesetz von OSTWALD ist:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K_{HA} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

also

$$\alpha^2 = K_{HA}V(1-\alpha)\,.$$

In erster Annäherung ist also

$$\alpha^2 = K_{HA}V$$

und in zweiter Annäherung

$$\alpha^2 = K_{HA}V\left(1 - \sqrt{K_{HA}V}\right)$$

oder

$$\alpha = \left(1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{K_{HA}V}\right)\sqrt{K_{HA}V}\,.$$

Wenn der Fehler also kleiner als 1 sein soll, muß

$$\tfrac{1}{2}\sqrt{K_{HA}V} < 0{,}01 \text{ sein}$$

oder

$$K_{HA}V = \frac{K_{HA}}{c} < 0{,}0004 < 4 \times 10^{-4}\,.$$

Die Anwendungsgrenze der einfachen Gleichung (13) ist also abhängig von der Größe des Quotienten der Dissoziationskonstante und der Konzentration. Ist dieser kleiner als 4×10^{-4}, dann weicht der berechnete Werte nach Gleichung (13) nicht mehr als 1% von dem richtigen Werte ab. Ist der Quotient größer, so müssen wir von der Gesamtkonzentration der Säure den abgespaltenen Teil in Abzug bringen und die Wasserstoffionenkonzentration aus der quadratischen Gleichung (17) ableiten.

N. SCHOORL (7) hat nun eine graphische Darstellung angegeben, mit deren Hilfe man bei bekanntem Werte von $K_{HA}V$ den Dissoziationsgrad einer Lösung einer beliebigen Säure (die dem Verdünnungsgesetz von OSTWALD folgt) ablesen kann.

Aus der Gleichung (15) kann man ableiten, daß

$$\alpha = \tfrac{1}{2}K_{HA}V + \sqrt{\tfrac{1}{4}K_{AH}^2V^2 + K_{HA}V}\,.$$

Nach dieser Gleichung ist α eine Funktion allein von KV geworden. Man kann also für verschiedene Werte von KV berechnen,

wie groß der zugehörige Dissoziationsgrad α ist und die so erhaltenen Werte in einer graphischen Darstellung vereinigen. Dies ist in Abb. 2 dargestellt. An Stelle der Werte von $K_{HA}V$ oder K_{HA} selbst ist auf der wagerechten Achse deren negativer Logarithmus, also $p_{K_{HA}} + p_V$ oder $p_{K_{HA}} - p_c$ angebracht. Auf der linken Ordinate liest man dann ohne weiteres den zugehörigen Dissoziationsgrad in Prozenten ab.

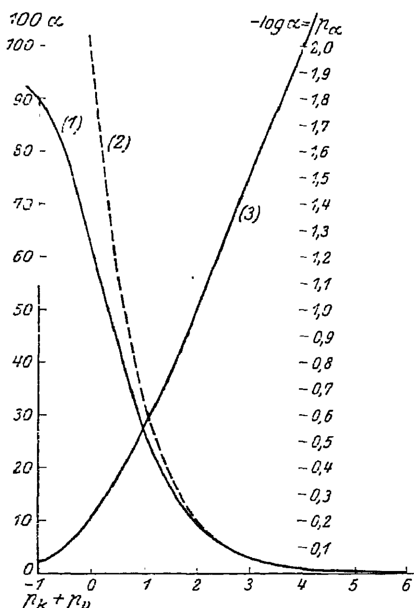


Abb. 2.

Auf der rechten Ordinate ist der zugehörige negative Logarithmus von α, nämlich p_α angegeben. Die Punkte von Kurve 1 sind mit Hilfe der genauen Gleichung, die der punktierten Kurve 2 nach der einfachen Gleichung (13) berechnet. Man sieht, daß die beiden Kurven zusammenfallen, wenn $p_K + p_V$ größer als 3 ist. Mittels der Kurve 3 kann man die Werte von $-\log \alpha = p_\alpha$ finden.

Beispiel: Wenn $p_{K_{HA}} + p_V$ gleich 3,0 ist (wie es bei 0,02 n-Essigsäure der Fall ist), dann ist $100\,\alpha$ gleich 3.

Wenn man die Werte von α neben dem zugehörigen Werte von $p_{K_{HA}} + p_V$ abgeleitet hat, kann man daraus den Wasserstoffexponenten der Lösung berechnen. Stets ist

$$\frac{\alpha}{V} = [H^\cdot],$$

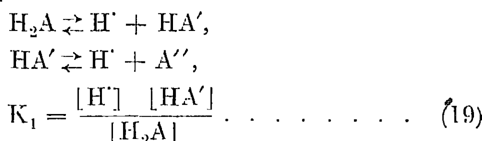
$$p_H = -\log \alpha + \log V = p_\alpha - p_V = p_\alpha + p_c .$$

In dieser Gleichung ist p_x der negative Logarithmus des Dissoziationsgrades und p_c der negative Logarithmus der Konzentration.

So ist in 0,02 n-Essigsäure $p_\alpha = 1,52$ und $p_c = 1,70$, also

$$p_H = 1,52 + 1,70 = 3,22 .$$

Wenn eine zweibasische Säure vorliegt, so hat man zwei Dissoziationskonstanten:



$$H_2A \rightleftarrows H^{\cdot} + HA',$$

$$HA' \rightleftarrows H^{\cdot} + A'',$$

$$K_1 = \frac{[H^{\cdot}]\;[HA']}{[H_2A]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}]\;[A'']}{[HA']} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

Für die Berechnung von $[H^{\cdot}]$ in der Lösung einer freien Säure muß man den Wert von K_1 anwenden, so daß hier alles gilt, was von der einbasischen Säure gesagt ist. Dies trifft besonders zu für den meist vorkommenden Fall, daß die beiden Konstanten erheblich verschieden sind, weil dann die Dissoziation der zweiten Stufe stark erniedrigt wird.

Auch wenn die Verhältnisse so sind, daß wir die zweite Stufe der Dissoziation der Säure nicht vernachlässigen dürfen, so können wir dennoch mittels einer verwickelten Gleichung die Wasserstoffionenkonzentration einer derartigen Säurelösung berechnen.

Weil die Lösung elektrisch neutral reagiert, ist die Summe der positiven Ionen derjenigen der negativen Ionen gleich. Hieraus ergibt sich, daß

$$[H^{\cdot}] = [HA'] + [A''] \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

weiter ist

$$[H_2A] = c - [H^{\cdot}] \quad \ldots \ldots \ldots \quad (22)$$

wenn c die gesamte Konzentration der Säure darstellt.

Aus den Gleichungen (19) und (20) folgt:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[H_2A]}{[HA']} K_1 = \frac{[HA']}{[A'']} K_2$$

oder

$$\frac{[H_2A]\,[A'']}{[HA']^2} = \frac{K_2}{K_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

Wie wir abgeleitet haben, ist

$$[H_2A] = c - [H^{\cdot}], \qquad [A''] = [H^{\cdot}] - [HA']$$

und

$$[HA'] = \frac{c - [H^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]} K_1$$

Mit Hilfe der letzten vier Gleichungen leiten wir ab, daß

$$[H^{\cdot}]^3 - [H^{\cdot}]^2 K_1 - [H^{\cdot}](K_1 c - K_1 K_2) = K_1 K_2 c \quad \ldots \quad (24)$$

Die Anwendung dieser Gleichung kann verschieden sein. Wenn man $[H^{\cdot}]$ in zwei Säurelösungen von verschiedener Konzentration bestimmt, so erhält man zwei Gleichungen, in denen K_1 und K_2 die Unbekannten sind und die einfach gelöst werden können.

Umgekehrt kann man natürlich auch die Wasserstoffionenkonzentration einer zweibasischen Säurelösung berechnen, wenn die zwei Konstanten bekannt sind. Die Lösung der Gleichung dritten Grades ist jedoch nicht einfach, man kann indes natürlich den richtigen Wert durch Ausprobieren finden. Einfacher verfährt man in folgender Weise:

In erster Annäherung ist auch in einer Lösung einer zweibasischen Säure

$$[H^{\cdot}] = [HA'],$$

weil die erste Dissoziation immer zu einem viel größeren Betrage stattfindet als die zweite. Dann ergibt sich aus Gleichung (19), daß angenähert gilt:

$$[A''] = K_2 .$$

Wenn man also $[H^{\cdot}]$ mit der Annahme berechnet hat, daß die Säure sich in reiner Lösung wie eine einbasische Säure verhält und K_2 bekannt ist, so sieht man sofort, ob es erlaubt ist, die zweite Dissoziation zu vernachlässigen. Berechnet man z. B. eine $[H^{\cdot}]$ von 10^{-3} und ist K_2 gleich 10^{-6}, so braucht man die zweite Dissoziation nicht zu berücksichtigen. Berechnet man dahingegen eine $[H^{\cdot}]$ gleich 10^{-4} und ist K_2 gleich 10^{-5}, so ist $[A'']$ auch ungefähr 10^{-5}, und so wird dann der auf rohe Weise korrigierte Wert von $[H^{\cdot}]$:

$$[H^{\cdot}] = 10^{-4} + 10^{-5} = 1{,}1 \times 10^{-4} .$$

In Wirklichkeit ist die Korrektur geringer, weil wir bei der Berechnung angenommen haben, daß $[H^{\cdot}]$ gleich $[HA']$ ist, was nicht der Fall ist.

Wenn man jedoch den angenäherten Wert von $[H^{\cdot}]$ auf oben angegebene Weise berechnet hat, so kann man den genauen Wert mittels der Gleichung (24) schnell finden.

Beispiele: Phthalsäure:

$$K_1 = 10^{-3}, \qquad K_2 = 3 \cdot 10^{-6} .$$

$$c = 0{,}1 : \qquad [H^{\cdot}] = 9{,}5 \times 10^{-3} .$$

(angenommen ist, daß die Phthalsäure sich wie eine einbasische Säure verhält),

$$[A''] = 3 \times 10^{-6} .$$

Die zweite Dissoziation kann vernachlässigt werden.

$$c = 0{,}001: \quad [H^{\cdot}] = 6{,}2 \times 10^{-4}, \quad [A''] = 3 \times 10^{-6}.$$

Auch hier kann die zweite Dissoziation vernachlässigt werden.

Weinsäure: $K_1 = 10^{-3}$: $K_2 = 9 \times 10^{-5}$.

$$c = 0{,}1: \quad [H^{\cdot}] = 9{,}5 \times 10^{-3}, \quad [A''] = 9 \cdot 10^{-5}.$$

Die zweite Dissoziation ist zu vernachlässigen:

$$c = 0{,}001: \quad [H^{\cdot}] = 6{,}2 \times 10^{-4} \text{ (wie eine einbasische Säure)},$$
$$[A''] = 9 \times 10^{-5}.$$

Angenähert für die zweite Dissoziation korrigiert wird $[H^{\cdot}]$ also:

$$[H^{\cdot}] = 6{,}2 \times 10^{-4} + 9 \times 10^{-5} = 7{,}1 \times 10^{-4}.$$

Nach Gleichung (24) ist der genaue Wert von

$$[H^{\cdot}] = 6{,}9 \times 10^{-4}.$$

Die Bernsteinsäure ($K_1 = 6{,}55 \times 10^{-5}$; $K_2 = 6 \times 10^{-6}$) verhält sich ungefähr wie Phthalsäure, obgleich die erste Konstante der Bernsteinsäure nur zehnmal größer ist als die zweite.

Was hier von den Säuren gesagt ist, trifft genau so für die Basen zu, nur berechnet man in diesem Fall zunächst $[OH']$. Aus Gleichung (5) (S. 2) ist dann $[H^{\cdot}]$ direkt abzuleiten.

Zunächst werden hier die Dissoziationskonstanten einiger vielgebrauchten Säuren und Basen angeführt, dabei ist berechnet, wie groß die Wasserstoffionenkonzentration und der Exponent p_H in 0,1 n-Lösung ist. K_{H_2O} ist bei 18° gleich $10^{-14,23}$ angenommen[1]).

Aus umstehender Tabelle ist deutlich der große Unterschied zu ersehen zwischen der **wirklichen** oder **reellen Acidität**, die der **Wasserstoffionenkonzentration** entspricht und der **Titrieracidität**, die gleich der **Gesamtkonzentration der Säure** und also auch gleich der Menge Lauge ist, die **erforderlich ist zur Neutralisation bis zum Äquivalenzpunkt**. In umstehender Tabelle ist die Titrieracidität oder Alkalität aller Lösungen gleich, während die wirkliche Acidität sehr verschieden ist.

---

[1]) Vgl. auch Tabelle III, S. 213.

Dissoziationskonstanten
einiger Säuren und Basen bei 18°. [H˙] in 0,1 n.-Lösung (4).

	K_1	K_2	K_3	[H˙] in 0,1 mol Lösung	p_H
Starke Säuren	nicht anzugeben	—	—	9×10^{-2}	1,05
Kohlensäure	$3{,}04 \times 10^{-7} = 10^{-6,52}$	$6 \times 10^{-11} = 10^{-10,22}$	—	$1{,}23 \times 10^{-4}$ (gesättigt)	3,91
Phosphorsäure . .	$9 \times 10^{-3} = 10^{-2,05}$	$1{,}95 \times 10^{-7} = 10^{-6,7}$	$3{,}6 \times 10^{-13} = 10^{-12,44}$	$3{,}04 \times 10^{-2}$	1,52
Borsäure . .	$5{,}5 \times 10^{-10} = 10^{-9,26}$	—	—	$7{,}41 \times 10^{-6}$	5,13
Schwefelwasserstoff . .	$6 \times 10^{-8} = 10^{-7,22}$	$8 \times 10^{-15} = 10^{-14,1}$	—	$7{,}76 \times 10^{-5}$	4,11
Essigsäure .	$1{,}8 \times 10^{-5} = 10^{-4,75}$	—	—	$1{,}35 \times 10^{-3}$	2,87
Oxalsäure . .	$3{,}8 \times 10^{-2} = 10^{-1,42}$	$4{,}9 \times 10^{-5} = 10^{-4,31}$	—	$6{,}55 \times 10^{-2}$	1,18
Phenol . . .	$1{,}0 \times 10^{-10} = 10^{-10}$	—	—	$3{,}16 \times 10^{-6}$	5,50
Starke Basen	nicht anzugeben	—	—	$6{,}6 \times 10^{-14}$	13,18
Ammoniak .	$1{,}7 \times 10^{-5} = 10^{-4,77}$	—	—	$4{,}42 \times 10^{-12}$	11,35
Pyridin . .	$1{,}6 \times 10^{-9} = 10^{-8,80}$	—	—	$4{,}68 \times 10^{-10}$	9,33
Anilin . . .	$3{,}5 \times 10^{-10} = 10^{-9,46}$	—	—	$1{,}0 \times 10^{-9}$	9,00

4. Hydrolyse von Salzen. Ist ein Salz in Wasser gelöst, so ist es zum Teil durch das Wasser in Säure und Base gespalten. Dies veranschaulichte man früher durch die Gleichung:



$$BA + H_2O \rightleftarrows BOH + HA\,.$$

In dieser Gleichung bedeutet BA das Salz, BOH die entstandene Base und HA die Säure. Da nun BOH und HA sich miteinander unter Bildung von BA und H_2O vereinigen, so ist die Reaktion, wie auch angegeben, umkehrbar.

Besser ist es, sich die Hydrolyse zu erklären durch die Annahme, daß die Ionen des Salzes BA mit Wasser reagieren. Dieses stellt sich folgendermaßen dar:



$$B^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows BOH + H^{\cdot} \quad \ldots\ldots \quad (25)$$



$$A' + H_2O \rightleftarrows HA + OH' \quad \ldots\ldots \quad (26)$$

Wenn wir nun ein Salz einer sehr starken Säure mit einer ebensolchen Base betrachten, so können wir die Hydrolyse völlig vernachlässigen, weil BOH und HA in großen Verdünnungen völlig dissoziiert sind. Das Gleichgewicht ist dann in den Gleichungen (25) und (26) völlig nach links verschoben. Die Lösung reagiert also neutral.

Haben wir es dagegen mit einem Salz von einer starken Säure und einer schwachen Base oder von einer schwachen Säure mit einer starken Base zu tun, dann ist dieses Salz in Wasser zu einem merklichen Betrage hydrolysiert. Im ersten Falle kann die Umsetzung nach der Gleichung (26) vernachlässigt werden, so daß man aus der Gleichung (25) folgern kann, daß die Lösung eines solchen Salzes sauer reagiert und eine gewisse Menge nichtdissoziierte Base enthält, die mit der Wasserstoffionenkonzentration übereinstimmt. Im zweiten Fall reagiert die wässerige Salzlösung alkalisch und enthält neben einem Überschuß von Hydroxylionen die gleiche Menge nichtdissoziierter Säure HA.

Betrachten wir endlich noch ein Salz einer schwachen Säure mit einer schwachen Base, so verlaufen in wässeriger Lösung die beiden Reaktionen nach Gleichungen (25) und (26) nebeneinander. Obgleich die Lösung eines solchen Salzes, wie beispielsweise essigsaures Ammoniak, völlig neutral reagieren kann, enthält sie doch eine gewisse Konzentration nichtdissoziierter, freier Säure und Base.

5. Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration und des Hydrolysierungsgrads.

a) Wenn wir die Lösung eines Salzes ins Auge fassen, das aus einer starken Säure und einer starken Base besteht, so ist es nicht merklich hydrolysiert. Die Wasserstoffionenkonzentration einer solchen Lösung ist also dieselbe wie diejenige von reinem Wasser, sie beträgt also 10^{-7}; $p_H = 7$. In Wirklichkeit wäre dies natürlich nur der Fall, wenn wir das Salz in völlig neutralem Wasser auflösen. Wir können daher praktisch besser sagen, daß ein „neutrales Salz" die Reaktion von Wasser nicht ändert.

b) Hydrolyse eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer starken Base bei Zimmertemperatur. Wie bereits behandelt, reagiert die Lösung eines solchen Salzes alkalisch, sie enthält also einen Überschuß von Hydroxylionen. Wenn wir nun die Gleichung (26) ansehen, zeigt sich, daß bei der Hydrolyse gleichviel HA und OH′ gebildet ist. Dies trifft natürlich nur zu

bei der Annahme, daß die Base so stark ist, daß sie völlig dissoziiert ist. Auf das nach Gleichung (26) eingetretene Gleichgewicht können wir das Massenwirkungsgesetz anwenden und finden dann:

$$\frac{[HA] \times [OH']}{[A'] \times [H_2O]} = K' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (27)$$

Wenn wir die Konzentration des Wassers konstant einsetzen, erhalten wir hieraus:

$$\frac{[HA] \cdot [OH']}{[A']} = K_{hydr.} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (28)$$

Diesen Wert K nennt man Hydrolysenkonstante, $K_{hydr.}$ Nun wurde bereits früher gefunden, daß:

$$\frac{[H^{\cdot}] \quad [A']}{[HA]} = K_{HA} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

und

$$[H^{\cdot}] \times [OH'] = K_{H_2O} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Aus (11) und (28) folgt nun:

$$\frac{[OH'] \times [H^{\cdot}]}{K_{HA}} = K_{hydr.},$$

und da $[H^{\cdot}] \quad [OH'] = K_{H_2O}$ ist, wird

$$K_{hydr.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (29)$$

Oben ist bereits gesagt, daß in der Salzlösung [HA] gleich [OH'] ist. Wenn nun die Salzlösung völlig elektrolytisch dissoziiert ist, wird [A'] = c, wenn c die Salzkonzentration bedeutet. Aus (28) und (29) folgt dann:

$$\frac{[OH']^2}{c} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

$$[OH'] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c}{K_{HA}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (30)$$

und

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \times K_{HA}}{c}} \quad \ldots \ldots \quad (31)$$

$$p_{OH} = 7 - \frac{1}{2} p_{HA} - \frac{1}{2} \log c \text{ [1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Da nun $p_H = 14 - p_{OH}$ ist, finden wir für eine solche Lösung:

$$p_H = 7 + \frac{1}{2} p_{HA} + \frac{1}{2} \log c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Bei der Berechnung der Hydrolyse einer Lösung eines Salzes aus einer starken Säure und einer schwachen Base erhalten wir statt (30) folgende Gleichung:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \times c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

$$p_H = 7 - \frac{1}{2} p_{BOH} - \frac{1}{2} \log c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

B e i s p i e l: Gesucht wird die Wasserstoffionenkonzentration einer n-Lösung von Ammoniumchlorid. Wir rechnen hier mit $c = 1$ und $p_{BOH} = 4{,}75$.

$$p_H = 7 - 2{,}37^5 \doteq 4{,}62^5 \,,$$

das heißt $[H^{\cdot}]$ liegt zwischen 10^{-4} und 10^{-5} und ist $2{,}37 \times 10^{-5}$, was durch Messungen bestätigt worden ist.

Der Hydrolysierungsgrad β eines Salzes, ausgedrückt in Prozenten seiner Konzentration, beträgt bei Salzen aus einer starken Säure und einer schwachen Base:

$$\beta = \frac{100\,[H^{\cdot}]}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Wenn aber der Hydrolysierungsgrad sehr gering ist ($\beta < 1\%$), dürfen wir nicht annehmen, daß $[BOH] = [H^{\cdot}]$ (oder im umgekehrten Falle $[HA] = [OH']$), da in diesem Falle auch die Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen des Wassers in Betracht gezogen werden müssen. Die Gleichung, aus der man in jedem Falle p_H berechnen kann, wird jedoch so verwickelt, daß sie hier besser nicht berücksichtigt wird (vgl. BJERRUM 1914).

[1]) Wenn nur die Annahme zulässig ist, daß das Salz teilweise dissoziiert ist, so ist $[A'] = \alpha c$, wenn α der Dissoziationsgrad ist. Gleichung (33) geht dann über in:

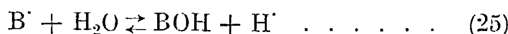
$$p_H = 7 + \frac{1}{2} p_{HA} + \frac{1}{2} \log \alpha + \frac{1}{2} \log c \text{ (33a)},$$

und Gleichung (35) in:

$$p_H = 7 - \frac{1}{2} p_{BOH} - \frac{1}{2} \log \alpha - \frac{1}{2} \log c \text{ (35a)}.$$

c) Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen.

In diesem Falle sind die Umsetzungen nach Gleichungen (25) und (26) beide zu berücksichtigen. Durch die Hydrolyse bildet sich gleich viel unzersetztes BOH wie HA, wenn die Reaktion des Wassers nicht geändert wird.



$$B^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows BOH + H^{\cdot} \quad \ldots\ldots \quad (25)$$



$$A' + H_2O \rightleftarrows HA + OH' \quad \ldots\ldots \quad (26)$$



$$H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Aus (25) läßt sich dann wieder ableiten, daß

$$K_{1\,hydr.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

Aus (26) folgt ebenso:

$$K_{2\,hydr.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

Die Hydrolysenkonstanten sind also umgekehrt proportional den Dissoziationskonstanten der Säure und der Base.

Betrachten wir nun ein Salz aus einer solchen Säure und Base, bei dem K_{HA} viel größer als K_{BOH} ist, so muß seine wässerige Lösung sauer reagieren. Aus der Gleichung (25) dürfen wir aber nicht den Schluß ziehen, daß $[H^{\cdot}] = [BOH]$ ist, da der größte Teil der Wasserstoffionen durch die A-Ionen mit Beschlag belegt werden, die damit HA bilden. Nur wenn die Wasserstoffionenkonzentration nicht allzusehr von 10^{-7} abweicht, d. h. wenn sie nicht kleiner als 10^{-6} ist, dürfen wir die Annahme machen, daß $[BOH] = [HA]$ ist. Nach Gleichung (25) sollten doch stets $[H^{\cdot}]$ und $[BOH]$ gleich groß sein, was nicht der Fall ist, da die entstandenen H-Ionen, wie erwähnt, zur Bildung von HA gebunden werden. Wenn hierdurch die anfängliche Wasserstoffionenkonzentration ungeändert bleibt, wird $[BOH]$ genau so groß wie $[HA]$, denn auch die durch Hydrolyse entstandenen Hydroxylionen werden unter Bildung von BOH fortgenommen. Da nun die Wasserstoffionenkonzentration am Ende meist klein ist (zwischen 10^{-6} und 10^{-8}), dürfen wir, ohne großen Irrtum zu machen, annehmen, daß die entstandenen Säure- und Basemengen gleich groß sind, daß also $[BOH] = [HA]$ ist. Wir sind nun in der Lage, aus den bekannten Gleichungen die Wasserstoffionenkonzentration, den

Wasserstoffexponenten und den Hydrolysengrad zu berechnen. Wie oben gezeigt wurde, ist:

$$\frac{[BOH] \times [H^{\cdot}]}{[B^{\cdot}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \quad \ldots\ldots \quad (34)$$

$$\frac{[HA] \times [OH']}{[A']} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

Durch Multiplikation von (29) und (34) ergibt sich

$$\frac{[BOH] \times [HA]}{[B^{\cdot}] \times [A']} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}.$$

In der Annahme, daß das Salz völlig dissoziiert und die Konzentration gleich c sei, ist $[B^{\cdot}] = [A'] = c$. Ferner wurde vorher bewiesen, daß $[BOH] = [HA]$ ist. Dann ist

$$\frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}} \quad \ldots\ldots \quad (37)$$

$$[BOH] = [HA] = c\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}} \quad \ldots\ldots \quad (38)$$

$$-\log [BOH] = -\log [HA] = -\log c + 7 - \tfrac{1}{2} p_{HA} - \tfrac{1}{2} p_{BOH}. \quad (39)$$

Wenn wir nun den Hydrolysengrad, wieder in Prozenten ausgedrückt, β nennen, ist

$$\beta = \frac{100 [BOH]}{c} = 100\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}} \quad \ldots\ldots \quad (40)$$

Da [BOH] bekannt ist, kann man aus (34) $[H^{\cdot}]$ einfach berechnen. Es ist:

$$[H^{\cdot}] = \frac{c}{[BOH]} \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = \frac{c}{c\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}}} \times \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}}.$$

Durch Umrechnung ergibt sich hieraus:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \times K_{HA}}{K_{BOH}}} \quad \ldots\ldots \quad (41)$$

$$p_H = 7 + \tfrac{1}{2} p_{HA} - \tfrac{1}{2} p_{BOH} \quad \ldots\ldots \quad (42)$$

In gleicher Weise läßt sich $[OH']$ und p_{OH} ableiten. Aus (40) und (41) folgt, daß der Hydrolysierungsgrad und der Wasserstoffexponent unabhängig von der Konzentration des Salzes sind, wenn

die Dissoziation vollständig ist. Ist dies nicht der Fall und α der Dissoziationsgrad, so läßt sich ableiten, daß

$$[BOH] = [HA] = \alpha c \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}} \quad . \; . \; . \; . \; (38a)$$

$$\beta = 100\,\alpha \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \times K_{BOH}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (40a)$$

Beispiele: Als einfachstes Beispiel ist Ammoniumacetat anzuführen. Die Dissoziationskonstante von Essigsäure ist $10^{-4,75}$. Auch die Dissoziationskonstante von Ammoniak ist gleich $10^{-4,75}$. Aus (42) folgt nun, daß in einer Lösung von essigsaurem Ammon

$$p_H = 7,0 - 2,37^5 + 2,37^5 = 7,0\,.$$

Eine Lösung von Ammoniumacetat reagiert also völlig neutral. Der Hydrolysierungsgrad von Ammoniumacetat in wässeriger Lösung ist in Hundertsteln der Konzentration:

$$\beta = 100 \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}} = 10^{-0,25} = \mathbf{0{,}563\,\%}\,.$$

In einer 0,1 n-Ammoniumacetatlösung ist der Gehalt an unzersetzter Essigsäure und an Ammoniak also ungefähr

0,0006 n.

Die Hydrolyse von Ammoniumformiat: Da Ameisensäure stärker sauer als Ammoniak basisch reagiert, reagiert die Lösung des Salzes dieser beiden Komponenten sauer:

$$K_{\text{Ameisensäure}} = 10^{-3,67}; \quad K_{NH_3} = 10^{-4,75}\,.$$

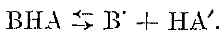
Der Wasserstoffexponent einer wässerigen Lösung von ameisensaurem Ammoniak ist

$$p_H = 7 + 1,83^5 - 2,37^5 = 6,46.$$

Indem wir den Wasserstoffexponenten einer solchen Salzlösung bestimmen (wie wir später sehen werden, läßt sich das mit Hilfe von Indicatoren leicht ausführen), können wir schnell feststellen, ob das Salz einen Überschuß an freier Säure oder Base enthält. Die Hydrolyse von Ammoniumcarbonat ist viel verwickelter [vgl. WEGSCHEIDER (6)].

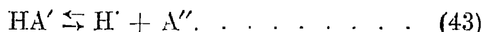
d) Hydrolyse von sauren Salzen. Wenn wir das saure Salz BHA einer zweibasischen Säure betrachten, so ist es in

wässeriger Lösung fast vollständig elektrolytisch nach folgender Gleichung dissoziiert:



$$BHA \rightleftarrows B^{\cdot} + HA'.$$

Das Ion HA verhält sich jedoch noch wie eine Säure:



$$HA' \rightleftarrows H^{\cdot} + A'' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Hier ist jedoch $[H^{\cdot}]$ nicht gleich $[A'']$ zu setzen, wie dies bei einer gewöhnlichen Säurelösung der Fall ist. Ein Teil der Wasserstoffionen wird nämlich bei folgender Reaktion verbraucht:



$$HA' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2A \quad \ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

Aus den letzten zwei Gleichungen ergibt sich sofort, daß

$$[A''] = [H^{\cdot}] + [H_2A] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

Nach den Gleichungen (19) und (20) ist:

$$[A''] = \frac{[HA']}{[H^{\cdot}]} K_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

und

$$[H_2A] = \frac{[H^{\cdot}][HA']}{K_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

Wenn wir nun annehmen, daß die elektrolytische Dissoziation des Salzes BHA vollständig ist, so ist $[HA']$ gleich der gesamten Salzkonzentration c zu setzen. (Wenn es nicht erlaubt ist, eine vollständige elektrolytische Dissoziation anzunehmen, so wird $[HA'] = \alpha c$).

Aus den Gleichungen (45), (19) und (20) läßt sich ableiten, daß

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (46)$$

Eine derartige Gleichung ist zuerst von Noyes (7) abgeleitet worden.

Aus der letzten Gleichung ergibt sich, daß die Konzentration einer Lösung eines sauren Salzes nur einen geringen Einfluß auf die Wasserstoffionenkonzentration derselben hat. Besonders gilt dies, wenn K_1 gegenüber c sehr klein ist. Statt $K_1 + c$ können wir dann c schreiben und Gleichung (46) wird

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

Mit Hilfe der letzten Gleichung kann man immer angenähert die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung eines sauren

Salzes berechnen. Man findet mit ihr den richtigen Wert, wenn c mehr als 100 mal größer ist als K_1, in besonderen Fällen muß man Gleichung (46) benutzen.

Beispiel. Natriumbicarbonat:

$$K_1 = 3 \times 10^{-7} \qquad K_2 = 6 \cdot 10^{-11}.$$

c = 0,1 molar:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_1 K_2} = 4{,}35 \times 10^{-9}, \qquad p_H = 8{,}37.$$

In 0,001 molarer Lösung berechnet man denselben Wert.

Natriumbitartrat:

$$K_1 = 1 \times 10^{-3}, \qquad K_2 = 9 \times 10^{-5}.$$

c = 0,1 molar:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_1 K_2} = 3 \times 10^{-4}, \qquad p_H = 3{,}52.$$

c = 0,001 molar:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}} = 2{,}1 \times 10^{-4} \qquad p_H = 3{,}68.$$

Im letzteren Falle hat die Konzentration also einen merkbaren Einfluß auf die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

6. Hydrolyse bei höheren Temperaturen. Die Gleichungen für das Gleichgewicht der Hydrolysenprodukte gelten unverändert auch bei höheren Temperaturen. Wie gezeigt, wurde, ist der Hydrolysierungsgrad und hiermit p_H abhängig von K_{H_2O} und K_{HA} oder K_{BOH}. Der Einfluß der Wärme auf die Dissoziationskonstanten vieler Säuren und Basen ist gering. So hat NOYES (8) die Veränderung der Dissoziationskonstante von Essigsäure und Ammoniak für verschiedene Temperaturen bestimmt.

t	0°	18°	25°	50°	100°
Essigsäure K_{HA} . . .	—	$18{,}2 \times 10^{-6}$	—	—	$11{,}1 \times 10^{-6}$
Ammonium-hydroxyd K_{BOH} . .	$13{,}9 \times 10^{-6}$	$17{,}2 \times 10^{-6}$	$18{,}0 \times 10^{-6}$	$18{,}1 \times 10^{-6}$	$13{,}5 \times 10^{-6}$

Wenn wir nun die Veränderung der Dissoziationskonstanten von den Säuren und Basen unter dem Einfluß einer Temperatursteigerung vernachlässigen dürfen, dann ändert der Hydrolysierungsgrad sich nur infolge der Dissoziationskonstante oder, besser

gesagt, der Ionisierungskonstante des Wassers, die bei einer Temperatursteigerung zunimmt.

Die Ionisierungskonstante von Wasser ist bei 100° etwa 100 mal so groß wie bei Zimmertemperatur.

Wie gezeigt wurde, können wir p_H in der Lösung eines Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base folgendermaßen berechnen (S. 15):

$$p_H = \frac{1}{2} p_{H_2O} - \frac{1}{2} p_{BOH} - \frac{1}{2} \log c \quad . \; . \; . \; . \quad (35)$$

$\frac{1}{2} p_{H_2O}$ ist bei gewöhnlicher Temperatur gleich 7, bei 100° etwa gleich 6, mit andern Worten, bei 100° ist p_H um 1 kleiner. Die Reaktion der Flüssigkeit ist also bei 100° um soviel saurer.

Umgekehrt wird in Salzlösungen von starken Basen und schwachen Säuren bei 100°, übereinstimmend mit der Konzentration, der Hydroxylionenexponent um den gleichen Betrag abnehmen.

In Salzlösungen von schwachen Säuren und schwachen Basen nehmen bei Temperatursteigerung p_H und p_{OH} um den gleichen Betrag ab.

7. Die Reaktion in einem Gemisch einer schwachen Säure mit ihrem Salz oder einer schwachen Base mit ihrem Salz. Puffergemische oder Regulatoren. Eine schwache Säure ist nur zu einem geringen Betrag in Ionen gespalten. Wenn sie in Berührung mit ihrem Salz ist, wird die Dissoziation durch die gleichartigen Anionen noch zurückgedrängt. Umgekehrt ist der Dissoziationsgrad des Salzes groß, so daß wir, ohne einen großen Fehler zu machen, annehmen können, daß in einem Gemisch einer schwachen Säure mit ihrem Salz die Konzentration von [HA] gleich der gesamten Säuremenge ist und daß das Salz völlig dissoziiert ist. Nun ist nach der Gleichung (11):

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{[HA]} = K_{HA} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Hieraus folgt:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[HA]}{[A']} \times K_{HA} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (48)$$

Wenn [HA] = [A'], was der Fall ist, wenn das Gemisch äquivalente Mengen Säure und Salz enthält, ist die Wasserstoffionenkonzentration gleich der Dissoziationskonstante der Säure. Aus (48) folgt, daß

$$p_H = \log C_S - \log C_{Säure} + p_{HA} \quad . \; . \; . \; . \quad (49)$$

Hierin bedeutet C_S die Salzkonzentration und $C_{Säure}$ die Säurekonzentration. p_{HA} ist wieder der negative Logarithmus der Dissoziationskonstante.

In gleicher Weise können wir p_{OH} und hiermit p_H in Gemischen berechnen, die eine Base und ihr Salz enthalten.

Wenn wir nun eine Lösung herstellen wollen, die stark sauer ist, so kann man einfach so verfahren, daß man die konzentrierte Lösung einer starken Säure verdünnt. Aus Salzsäure erhält man z. B. noch Lösungen mit $p_H = 2$ (d. i. 0,01 n-HCl). Wenn man aber Lösungen erhalten will, in denen p_H zwischen 3 und 7 schwankt, so kann man auf diesem Wege das Ziel nicht mehr mit genügender Genauigkeit erreichen. Denn wenn ich beispielsweise eine Salzsäurelösung mit $p_H = 6$ herstellen will, müßte ich sie so weit verdünnen, bis die Konzentration etwa 10^{-6}, also etwa millionstel normal ist. Natürlich kann man für eine derartige Lösung nicht einstehen. Schon eine Spur Alkali, die vielleicht das Glas abgegeben hat, ist hinreichend, um p_H von 6 auf etwa 8 zu verändern. Andererseits verursacht schon die geringe Menge Kohlensäure, die das destillierte Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen hat, daß die Flüssigkeit stärker sauer wird.

Ebenso können wir, indem wir konzentrierte Lösungen starker Basen verdünnen, nur stark alkalische Lösungen bereiten. Wollen wir aber Flüssigkeiten erhalten, die schwach alkalisch reagieren, in denen p_H also etwa zwischen 11 und 7 liegt, so müssen wir auch hier einen anderen Weg einschlagen.

Wie oben auseinandergesetzt ist, kann man nun Lösungen von beliebigem p_H herstellen, indem man eine schwache Säure oder Base mit ihrem Salz im verschiedenen Verhältnis mischt. Wie aus Gleichung (48) folgt, haben selbst geringe Mengen starker Säuren und Basen nur wenig Einfluß auf den p_H solcher Gemische; geringe Mengen Alkali vom Glase und Kohlensäure aus der Atmosphäre werden also keinen merkbaren Einfluß ausüben. Solche Gemische, die selbst einer Änderung der Reaktion entgegenwirken, nannte S. P. L. SÖRENSEN (3) „Puffergemische". L. MICHAELIS (9) prägte den Ausdruck: „Regulatoren"; man kann auch sagen, daß solche Gemische „amphoter" reagieren, und sie Ampholyte nennen.

Alle Gemische von schwachen Säuren und ihren Salzen oder von schwachen Basen mit ihren Salzen

sind also: Puffergemische oder Regulatoren oder Ampholyte.

FELS (10) war der erste, der solche Puffergemische benutzte. Durch SÖRENSEN (3) wurden sie sehr häufig angewendet, und wie wir sehen werden (Kap. 4), sind sie bei colorimetrischen Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration fast unentbehrlich. Wir können die Beobachtung machen, daß die Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration stets in der Nähe der Dissoziationskonstante der Säuren oder Basen liegt, von denen man ausgegangen ist. Wenn nämlich die Säure- und die Salzkonzentration gleich groß sind, ist

$$p_H = p_{HA}.$$

Wenn wir das Verhältnis von Säure und Salz gleich 100 machen, wird

$$p_H = p_{HA} - 2.$$

Ist dagegen das Verhältnis 1/100, dann wird

$$p_H = p_{HA} + 2.$$

Es ist aber nicht statthaft, dieses Verhältnis noch größer als 100 oder kleiner als 1/100 zu machen, da dann keine Pufferwirkung mehr eintritt. Wir können ganz allgemein sagen, daß wir aus einem Salz und seiner Säure Puffergemische machen können, in denen p_H zwischen $p_{HA} - 1{,}7$ und $p_{HA} + 1{,}7$ liegt.

Die besten Puffergemische erhält man, wenn man gleichwertige Mengen Säure und Salz mischt. Auf die Anwendung der Puffergemische wird später bei der Besprechung der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration näher eingegangen (Kap. 4).

8. Die Pufferkapazität und der Pufferindex. Für verschiedene Zwecke ist es von Bedeutung, das Pufferungsvermögen einer Flüssigkeit quantitativ ausdrücken zu können. In einer wichtigen Veröffentlichung, genannt „On the measurements of Buffer-Values and on the Relationship of Buffer-Value to the Dissociation Constant of the Buffer and the Concentration and Reaction of the Buffer Solution", hat DONALD D. VAN SLYKE (11) seine Anschauungen veröffentlicht, die wir hier in sehr verkürzter Form wiedergeben.

Wie bereits besprochen ist, hat das Gemisch einer schwachen Säure mit ihrem Salze nicht überall dieselbe Fähigkeit von Puffer-

wirkung — oder wie wir vielmehr sagen können: nicht dieselbe Pufferintensität. Das Optimum der Pufferwirkung liegt bei der Wasserstoffionenkonzentration, bei der die Säure zur Hälfte neutralisiert ist.

Wir können nun diese Pufferwirkung durch eine bestimmte Einheit ausdrücken, der wir die Benennung Pufferkapazität oder Pufferindex geben und mit dem Buchstaben π bezeichnen wollen.

$$\pi = \frac{dB}{dp_H} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (50)$$

d. h. π ist der Differentialquotient der Erhöhung der Menge von zugesetzter Base B, ausgedrückt in Äquivalenten für ein Liter und der dabei stattfindenden Änderung von p_H. Eine Lösung hat also eine Pufferkapazität von 1, wenn ein Liter der Flüssigkeit bei Zusatz eines Äquivalentes Säure oder Lauge ihren p_H um 1 verändert.

Abb. 3.

So ist in Abb. 3 auf der Ordinate die Menge B ausgedrückt. Die Abszisse gibt den p_H an. Wie ohne weiteres aus der Abbildung hervorgeht, ist die Pufferkapazität bei $p_H = 4$ in Kurve 1 = 0,1 und in Kurve 2 = 0,2.

Wenn die Linie stark gekrümmt verläuft, finden wir die Werte des Pufferindex an einem bestimmten Punkt, indem wir bei diesem Punkt die Berührungslinie ziehen und die Tangente des Winkels bestimmen, den diese Berührungslinie mit der Abszisse bildet.

Es ist nun von Bedeutung, zu verfolgen, wie groß die Pufferkapazität verschiedener Arten von Flüssigkeiten ist.

a) Pufferkapazität von Wasser, starken Säuren und starken Basen. Wenn wir zu Wasser eine völlig dissoziierte

Basenlösung zusetzen, dann ist dB gleich dOH; wir können also schreiben:

$$\pi = \frac{dB}{dp_H} = \frac{dOH'}{dp_H}.$$

Nun ist $$p_H = p_{H_2O} - p_{OH} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

also ist $$dp_H = d \log [OH'];$$

also $$\pi = \frac{dB}{dp_H} = \frac{d[OH']}{d \log [OH']} = \frac{[OH']}{0,4343} = 2,3 [OH'] \quad \ldots \quad (51)$$

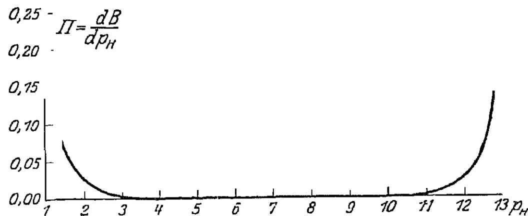


Abb. 4. Pufferkapazität von Wasser mit starken Säuren und Basen.

Umgekehrt wird die Pufferkapazität von Wasser bei Zusatz einer sehr starken Säure:

$$\pi = \frac{dB}{dp_H} = 2,3 [H^{\cdot}] \quad \ldots \ldots \quad (52)$$

Die gesamte Pufferkapazität von Wasser, dem eine starke Säure oder eine starke Base zugesetzt ist, ist also:

$$\pi = 2,3 ([H^{\cdot}] + [OH']) \quad \ldots \ldots \quad (53)$$

Wenn wir mit der unvollständigen elektrolytischen Dissoziation der starken Säure oder der starken Base Rechnung halten wollen, so ist

$$\pi = 2,3 \left(\frac{[H^{\cdot}]}{\alpha_{HA}} + \frac{[OH']}{\alpha_{BOH}}\right) \quad \ldots \ldots \quad (53\,a)$$

Mit Hilfe von Gleichung (53) können wir also auf einfache Weise die Pufferkapazität von Lösungen starker Säuren und Basen bei verschiedenen p_H berechnen. Zwischen $p_H = 2,4$ und $p_{OH} = 2,4$ ist π kleiner als 0,01, also im allgemeinen vernachlässigbar klein. In Abb. 4 ist die Pufferkapazität von Wasser und starken Säuren und Basen graphisch wiedergegeben. Die Abszisse gibt p_H; die Ordinate p_{OH}.

b) Pufferkapazität einer Lösung einer schwachen Säure mit ihrem Salze. Aus Gleichung (48) ergab sich, daß in einer Mischung von einer schwachen Säure mit ihrem Salze

$$p_H = p_{HA} + \log \frac{[A']}{[HA]} \quad \ldots \ldots \quad (54)$$

Nun können wir $[A']$ im allgemeinen der gesamten Salzkonzentration gleichsetzen, die wir C_S nennen[1]), dann wird

$$p_H = p_{HA} + \log \frac{C_S}{C_{HA}} \quad \ldots \ldots \quad (55)$$

wenn C_{HA} die Konzentration der Säure darstellt.

Nun ist C_S gleich der Menge Base B, die wir der zu neutralisierenden Säure zusetzen, mit andern Worten $[A'] = C_S = [B]$.

War nun die ursprüngliche Konzentration der Säure gleich c, dann ist diese nach Zusatz der Menge Base $[B]$ gleich $c - [B]$.

Aus der Gleichung der Dissoziationskonstanten der Säure leiten wir dann ab, daß

$$[B] = \frac{K_{HA} \times c}{K_{HA} + [H^{\cdot}]}.$$

Hieraus folgt, daß

$$\pi = \frac{dB}{dp_H} = -\frac{dB}{d \log [H^{\cdot}]} = -\frac{[H^{\cdot}]}{0{,}4343} \cdot \frac{dB}{d[H^{\cdot}]}$$

$$= -2{,}3\,[H^{\cdot}] \frac{dB}{d[H^{\cdot}]} \quad \ldots \ldots \quad (56)$$

Durch Differenzieren und weiteres Ausrechnen finden wir schließlich

$$\pi = \frac{dB}{dp_H} = \frac{2{,}3\,[B]\{c - [B]\}}{c} \quad \ldots \ldots \quad (57)$$

Wir können die Pufferkapazität auch als eine Funktion von c ausdrücken und finden dann, daß

$$\pi = \frac{2{,}3\, K_{HA}[H^{\cdot}]c}{\{K_{HA} + [H^{\cdot}]\}^2} \quad \ldots \ldots \quad (58)$$

---

[1]) Wenn wir den elektrolytischen Dissoziationsgrad in Rechnung bringen wollen, dann wird $[A'] = \alpha C_S$.

Wir können dann Gleichung (54) auch wie folgt schreiben:

$$p_H = p'_{HA} + \log \frac{C_S}{C_{HA}} \quad \ldots \ldots \quad (55\,a)$$

worin dann $p'_{HA} = p_{HA} - \log \alpha$ ist.

Hieraus folgt, daß die Pufferkapazität mit der Konzentration c der Säure entsprechend zunimmt. So hat also ein 0,1 molares Acetatgemisch eine 10 mal größere Pufferkapazität als ein 0,01 molares Gemisch derselben Zusammensetzung.

Durch Verbindung mit Gleichung (53) finden wir, daß die gesamte Pufferkapazität eines Gemisches einer schwachen Säure mit willkürlichen Mengen starker Säure oder starker Base wird

$$\pi = 2{,}3\left\{\frac{K_{HA}[H^{\cdot}]c}{(K_{HA} + H^{\cdot})^2} + [H^{\cdot}] + [OH']\right\}.$$

In Abb. 5 sind die Pufferkapazitäten von Gemischen von 0,1 n- bzw. 0,2 n-Essigsäure mit starker Säure oder mit Lauge

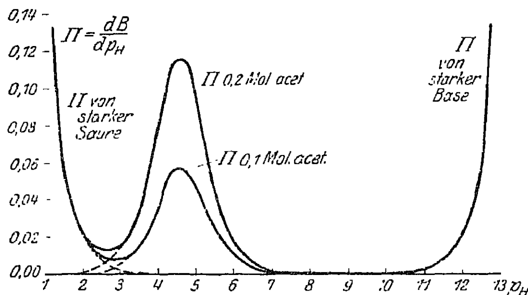


Abb. 5.
Pufferkapazität von 0,1 n- bzw. 0,2 n-Essigsäure-Acetatgemischen.

angegeben. Wie wir sehen, erhalten wir zwischen p_H 2 und 3,5 durch Addition der zwei punktierten Kurven, die die Pufferkapazitäten der starken und schwachen Säure angeben, die gesamte Pufferkapazität. Außerhalb dieser Grenzen von p_H haben wir allein noch mit der Pufferkapazität der schwachen oder starken Säure bzw. Base zu rechnen, ohne daß der Einfluß der gegenseitigen Pufferwirkung weiter berücksichtigt zu werden braucht.

In einigen Fällen ist es vorteilhaft, die Pufferkapazität nicht als solche, sondern als molekulare Pufferkapazität π_M auszudrücken, wobei

$$\pi_M = \frac{\pi}{c} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (60)$$

Wie aus den Kurven hervorgeht, haben beide Essigsäureacetatlösungen bei demselben p_H ihre größte Pufferkapazität,

und zwar bei $p_H = p_{HA}$. Dies kann auch unmittelbar aus Gleichung (58) abgeleitet werden. Wenn $[H^{\cdot}] = K_{HA}$ ist, dann ist

$$\pi = \frac{2,3}{4} c = 0,575 \quad c$$

und $$\pi_M = 0,575\,.$$

Die Pufferwirkung von Säuregemischen oder mehrbasischen Säuren wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\sum \pi = 2,3\,[H^{\cdot}]\left\{\frac{K_{H_1A_1}c_1}{(K_{H_1A_1} + [H^{\cdot}])^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{K_{H_2A_2}c_2}{(K_{H_2A_2} + [H^{\cdot}])^2} + \ldots\right\} + 2,3\,\{[H^{\cdot}] + [OH]\}\,. \qquad (61)$$

Wenn wir annehmen, daß die Konzentration der verschiedenen Säuren dieselbe ist, dann folgt aus der letzten Gleichung, daß die Säuren wenig Einfluß auf ihre gegenseitige Pufferkapazität haben werden, wenn die Dissoziationskonstanten sehr voneinander abweichen. Werden die Unterschiede kleiner, so werden damit die gegenseitigen Beeinflussungen größer, wie deutlich aus Abb. 7, 8 und 9 und auch aus der untenstehenden Tabelle hervorgeht.

Bequemlichkeitshalber können wir anstatt der Gleichung (61) schreiben

$$\sum \pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 \ldots$$

Tabelle. (Abb. 6, 7, 8.)

$p_{H_2A_2} - p_{H_1A_1}$	$\sum \pi_M$ bei $p_H = p_{H_1A_1}$	$\sum \pi_M$ bei $p_H = \frac{p_{H_1A_1} + p_{H_2A_2}}{2}$
3,0	0,577	0,138
2,0	0,598	0,384
1,6	0,684	0,552
1,4	0,749	0,673
1,3	0,784	0,738
1,2	0,848	0,813
1,1	0,919	0,899
1,0	1,003	0,998

Die oben wiedergegebenen Gedanken von v. SLYKE sind natürlich für verschiedene Zwecke von Bedeutung. An erster Stelle wohl zur rationellen Bereitung von Pufferflüssigkeiten (s. Kap. 4), d. h. für Flüssigkeiten mit großer Pufferkapazität. Die am besten puffernden Flüssigkeiten erhält man natürlich dann, wenn man ein Gemisch einer Reihe Säuren nimmt, deren Dissoziationskonstanten untereinander nur wenig verschieden sind,

so daß man bei Zusatz von Lauge Flüssigkeiten erhält, deren Pufferkapazität von der zugefügten Menge Base praktisch unabhängig ist (vgl. Abb. 6).

Ferner kann meiner Ansicht nach die Pufferkapazitätskurve, die man stets aus der Neutralisationskurve ableiten kann, bei

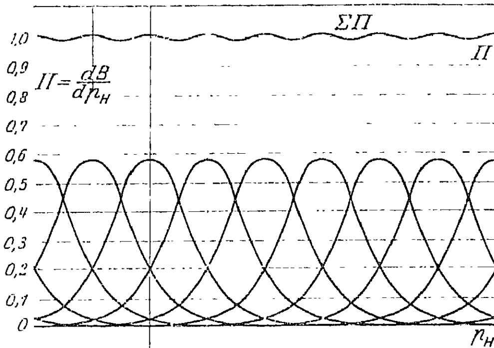


Abb. 6.

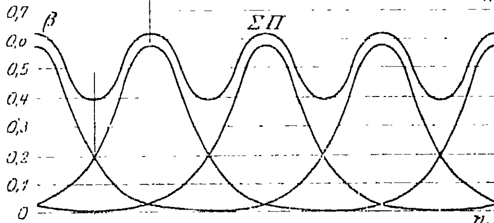


Abb. 7.

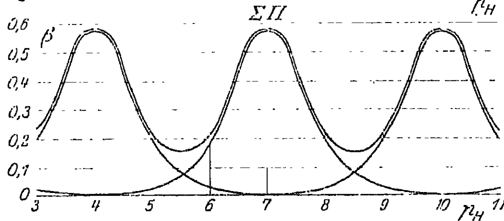


Abb. 8.

der Beurteilung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten von großer Bedeutung sein, worin sich Gemische verschiedener Arten Säuren und Basen befinden, wie bei Bodenauszügen, Bier, Milch, Fruchtsäften, Nahrungsstoffen usw. Es ist hier aber nicht der Ort, darauf näher einzugehen.

9. Neutralisationskurven. Wenn wir die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Neutralisation einer Säure

493

oder einer Base bildlich darstellen, so erhalten wir die Neutralisationskurve. Da die Wasserstoffionenkonzentration in so sehr weiten Grenzen sich ändert (z. B. bei 0,1 n-Salzsäure mit Natronlauge zwischen 10^{-1} und 10^{-13}), kann man sie nicht auf gewöhnlichem Kurvenpapier zur Darstellung bringen; denn bei jeder Veränderung des Exponenten um 1 verändert sich die Wasserstoffionenkonzentration 10 mal. Man könnte also so nur ein sehr kleines Gebiet der Neutralisationskurve auf das Papier bringen. Dies hat u. a. SCHOORL (12) getan, der auf sehr übersichtliche Weise die Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe des Äquivalenzpunktes schematisch dargestellt hat. Will man aber eine Übersicht über den gesamten Verlauf der Neutralisationskurve geben, so muß man an Stelle einer Darstellung der Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration die des Wasserstoffexponenten zeichnerisch auftragen.

Ich will nur den Verlauf der Neutralisationskurve für einige Arten von Säuren und Basen ableiten.

a) Neutralisationskurve einer starken Säure mit einer starken Base.

Wir wollen 100 ccm 0,1 n-Salzsäure mit Lauge bei Zimmertemperatur neutralisieren. Um die Berechnung von p_H nicht allzu verwickelt zu gestalten, machen wir die Annahmen, daß das Gesamtvolumen bei der Neutralisation unverändert bleibe und daß die Säure völlig dissoziiert sei. Wir finden dann während der Neutralisation nachstehende Werte:

100 ccm 0,1 n-Säure 0 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-1}$,	$p_H = 1,0$
100 ,, ,, Säure 90 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-2}$,	$p_H = 2,0$
100 ,, ,, Säure 99 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-3}$,	$p_H = 3,0$
100 ,, ,, Säure 99,9 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-4}$,	$p_H = 4,0$
100 ,, ,, Säure 100 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-7}$,	$p_H = 7,0$
100 ,, ,, Säure 101 ,, ,, Lauge	$[H^{\cdot}] = 10^{-11}$,	$p_H = 11,0$

Wir ersehen hieraus, daß bei einer Neutralisation von 99% der Säure $p_H = 3$, bei 99,9% $p_H = 4$ und bei einer vollständigen Neutralisation $p_H = 7$ ist. Um also das letzte 0,1% der Säure zu neutralisieren, erhält man einen Sprung im p_H von 4 auf 7; einen gleich großen Sprung macht der Wert von p_H von 7 auf 10, wenn wir nach Erreichung des Äquivalenzpunktes noch 0,1% Lauge hinzufügen. Man kann auch einfach berechnen, wie groß die genauen Werte für p_H in Wirklichkeit sind, wenn man die Verdünnung und den Dissoziationsgrad berücksichtigt. Wenn wir die Veränderung von p_H zeichnerisch darstellen, erhalten wir die Kurve I, Abb. 9 (S. 32). Auf der Ordinatenachse sind die Werte für p_H aufgetragen, Punkt 7 entspricht hier also genau dem Äquivalenzpunkt. Auf der Abszissenachse ist aufgetragen, wieviel der Säure jeweils neutralisiert ist. Man sieht auf den ersten Blick den großen Sprung, den die Kurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes (bei 50 Säure) von 3 auf 11 macht.

b) Neutralisationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base.

Als Beispiel einer schwachen Säure werden wir die Essigsäure wählen. Wie oben angeführt, ist die Dissoziationskonstante bei 18° gleich $1{,}8 \times 10^{-5} = 10^{-4{,}75}$. Wir können nun annehmen, daß in einer 0,1 n-essigsauren Lösung die Menge unzersetzter Säure gleich der Gesamt-Konzentration ist (vgl. S. 6). Wir finden dann in dieser Lösung den Wert $p_H = 2{,}87^5$. Bei der Neutralisation wird die Essigsäure umgewandelt in das gutdissoziierte Acetat. Für die Berechnung der Neutralisationskurve können wir annehmen, daß das Salz völlig dissoziiert ist. Aus der Gleichung (48) folgt:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[HA]}{[A']} \cdot K_{HA} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (48)$$

und aus (49):

$$p_H = \log C_{Salz} - \log C_{Säure} + p_{HA} \quad \ldots \ldots \quad (49)$$

Die Menge zugefügter Lauge entspricht genau der Menge des geformten Salzes, also C_{Salz}. Wie im Abschnitt „Hydrolyse“ gezeigt, reagiert das „neutrale Salz“ in Wirklichkeit nicht neutral, sondern alkalisch, und zwar ist in 0,1 n-Lösung $p_H = 8{,}87^5$.

Nehmen wir wieder an, daß wir von 100 ccm 0,1 n-Essigsäure ausgehen und daß das Gesamtvolumen bei der Neutralisation

unverändert bleibt, während das Salz völlig dissoziiert ist, so finden wir die folgenden Werte für p_H:

100	ccm	0,1	n-Essigsäure	$p_H = 2{,}87$
0	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 3{,}80$
10	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 4{,}75$ $(= p_{HA})$
50	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 5{,}70$
90	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 6{,}03$
95	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 8{,}87$
100	„	„	Lauge	
100	„	„	Essigsäure	$p_H = 11{,}0$
101	„	„	Lauge	

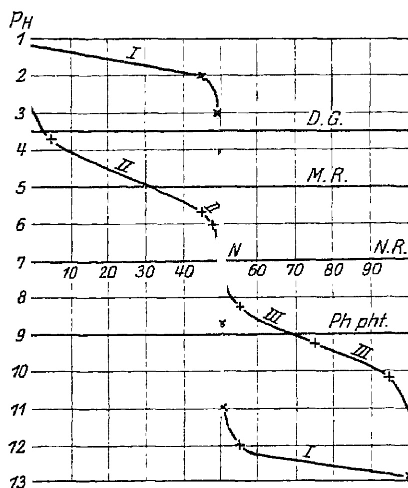


Abb. 9.

Kurve II (Abb. 9) zeigt die Veränderung von p_H während der Neutralisation. Wir sehen, daß sie nach der Überschreitung des Äquivalenzpunktes mit der Laugenkurve (d. h. der Natronkurve) zusammenfällt. Bei der Zugabe von Lauge zum essigsauren Natrium verändert sich p_H fast so, als wenn Natronlauge zur Kochsalzlösung zugegeben wird. In gleicher Weise, wie es hier für Essigsäure und Natronlauge gezeigt ist, können wir auch bei der Neutralisation einer starken Säure mit einer schwachen Base die Werte für p_H berechnen. Da diese Berechnung mutatis mutandis genau

so ausfällt, erübrigt es sich, sie nochmals ausführlich hier auszuführen. Kurve III (Abb. 9) zeigt die Werte für die Neutralisation von Ammoniak mit Salzsäure. Man sieht wieder, daß sie nach Erreichung des Äquivalenzpunktes, wo alles Ammoniak in Ammoniumchlorid übergeführt ist, mit der Salzsäurekurve zusammenfällt. In Kapitel III sind noch einige Neutralisationskurven von mehrbasischen Säuren angeführt.

c) Neutralisation einer schwachen Säure mit einer schwachen Base.

Da auch die Salze von schwachen Säuren mit schwachen Basen im allgemeinen gut dissoziiert sind, können wir auch hier die Annahme machen, daß die Menge der zu der Säure zugefügten Base gleich der Menge der gebildeten Anionen ist. Die Neutralisationskurve einer schwachen Säure mit einer schwachen Base wird also zu Anfang den gleichen Verlauf zeigen wie die entsprechende Kurve der Salzbildung aus einer schwachen Säure mit einer starken Base. Infolge der weitgehenden Dissoziation des gebildeten Salzes wird der Verlauf der Kurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes anders sein. Als Beispiel für diesen Fall wollen wir die Veränderungen von p_H berechnen, die bei der Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak oder umgekehrt eintreten (13).

Die Dissoziationskonstanten für Essigsäure und Ammoniak sind einander fast gleich und haben bei 18° den Wert $1{,}8 \times 10^{-5} = 10^{-4{,}75}$. Wie früher berechnet wurde, ist das neutrale essigsaure Ammoniak zu etwa 0,6% hydrolysiert. In 100 ccm 0,1 n-Ammoniumacetatlösung sind also 0,6 ccm 0,1 n unzersetzte Essigsäure und 0,6 ccm 0,1 n-Ammoniak vorhanden. Gibt man zu 99 ccm Ammoniumacetat 1 ccm Essigsäure, so hat man in dem Gemisch etwa 1,6 ccm Essigsäure und 98,4 ccm essigsaures Salz. Es ist hierbei, um die Berechnung nicht unnötig zu komplizieren, die Zurückdrängung der Hydrolyse zunächst außer acht gelassen. Die Wasserstoffionenkonzentration des Gemisches beträgt dann:

$$[H^{\cdot}] = \frac{1{,}6}{98{,}4} \times 10^{-4{,}75}, \quad p_H = 6{,}54\,.$$

Ebenso kann man p_H berechnen für Gemische von Ammonacetat mit kleinen Mengen Ammoniak.

Wir können so die folgende Tabelle für die Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak aufstellen:

100 ccm Essigsäure 0 „ Ammoniak	}	$p_H = 2{,}87$
100 „ Essigsäure 50 „ Ammoniak	}	$p_H = 4{,}75$
100 „ Essigsäure 90 „ Ammoniak	}	$p_H = 5{,}70$
100 „ Essigsäure 95 „ Ammoniak	}	$p_H = 5{,}98$
100 „ Essigsäure 98 „ Ammoniak	}	$p_H = 6{,}32$
100 „ Essigsäure 99 „ Ammoniak	}	$p_H = 6{,}54$
100 „ Essigsäure 100 „ Ammoniak	}	$p_H = 7{,}10$
100 „ Essigsäure 101 „ Ammoniak	}	$p_H = 7{,}66$
100 „ Essigsäure 102 „ Ammoniak	}	$p_H = 7{,}88$
100 „ Essigsäure 105 „ Ammoniak	}	$p_H = 8{,}22$

Die Veränderung von p_H ist in der Kurve IV (Abb. 10) wiedergegeben. Wir sehen aus der Tabelle, daß das neutrale Salz hier genau neutral reagiert, nämlich $p_H = 7{,}1$.

p_{H_2O} ist hier mit 14,2 eingesetzt.

Auch hier sehen wir deutlich den Sprung in der Nähe des Äquivalenzpunktes, wenngleich er hier kleiner als in Abb. 9 ist.

Wir sehen, daß diese Neutralisationskurve von Essigsäure mit Ammoniak bis zu 5% vor dem Äquivalenzpunkte zusammenfällt mit der gleichen Kurve für Essigsäure und Natronlauge. Auch 5% nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes deckt sie sich mit der Salzsäure-Ammoniakkurve. Nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes weichen sie stark voneinander ab. Man kann also von Essigsäure und Ammoniak eine große Reihe Puffergemische herstellen.

d) Neutralisation von zwei Säuren nebeneinander.

Die Berechnung der Werte der Neutralisationskurve eines Gemisches einer starken und einer schwachen Säure bringt im allgemeinen keine Schwierigkeiten mit sich. Beim Zufügen von Lauge wird zuerst die starke Säure neutralisiert (vgl. unter a) und dann die schwache Säure (vgl. unter b).

Anders ist es, wenn wir ein Gemisch einer mittelstarken und einer schwachen Säure vor uns haben, wie z. B. ein Gemisch von Essigsäure und Borsäure. Auch die zweibasischen Säuren, bei denen die beiden Dissoziationskonstanten sehr voneinander abweichen, können wir hierhin rechnen.

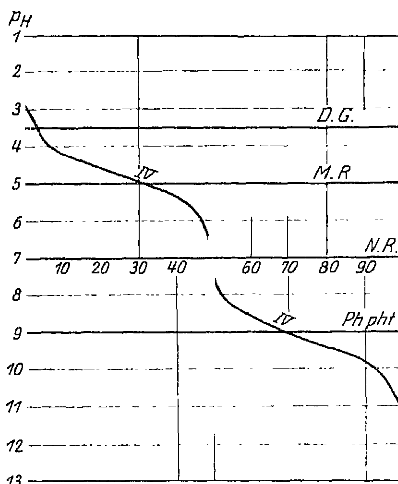


Abb. 10.

Wenn wir nun die mittelmäßig starke Säure H_1A_1, die sehr schwache Säure H_2A_2 nennen, mit den Dissoziationskonstanten K_1 bzw. K_2, dann folgt aus der Grundgleichung (11) ohne weiteres, daß in einem Gemisch der beiden Säuren mit einer bestimmten Menge Lauge:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[H_1A_1]}{[A_1']} K_1 = \frac{[H_2A_2]}{[A_2']} K_2$$

und daß

$$\frac{[H_1A_1]}{[A_1']} : \frac{[H_2A_2]}{[A_2']} = K_2 : K_1 .$$

Nun stellt $\frac{[HA]}{A'}$ nichts anderes dar als das Verhältnis der Konzentrationen der freien und neutralisierten Säure. Man wird dieses Verhältnis, das bei den meisten Berechnungen in der Neutralisationsanalyse eine Rolle spielt, das reziproke Neutralisationsverhältnis nennen können, in Gegenüberstellung mit dem Wert $\frac{[A']}{[HA]}$, den wir das Neutralisationsverhältnis nennen.

Wir wollen zunächst annehmen, daß die Säuren H_1A_1 und H_2A_2 dieselbe Konzentration besitzen. Da die reziproken Neutralisationsverhältnisse umgekehrt den Dissoziationskonstanten proportional sind, folgt hieraus sofort, daß bei Beginn des Laugenzusatzes allein die stärkere Säure neutralisiert wird, wenn der Unterschied zwischen den beiden Dissoziationskonstanten groß genug ist. Aber in der Nähe des ersten Äquivalenzpunktes, d. h. des Punktes, wo so viel Lauge zugefügt ist, als mit der Säure H_1A_1 äquivalent ist, beginnt die laugenbindende Fähigkeit von H_2A_2 ebenfalls eine Rolle zu spielen. Beim ersten Äquivalenzpunkte ist noch nicht alle Säure H_1A_1 neutralisiert, während bereits ein kleiner Teil von H_2A_2 in die Salzform übergeführt ist. Den Quotienten der reziproken Neutralisationsverhältnisse kann man direkt aus der zuletzt angegebenen Gleichung berechnen. Wenn wir nun annehmen, daß beim ersten Äquivalenzpunkte die Säure H_1A_1 zu a% in die Salzform übergeführt ist, dann ist die Säure H_2A_2 zu (100—a)% neutralisiert, da H_1A_1 und H_2A_2 ursprünglich dieselbe Konzentration hatten.

Hieraus folgt, daß $[A_1']$ a% der gesamten Menge H_1A_1 beträgt und $[A_2']$ (100—a)% der gesamten Menge H_2A_2.

Aus den letzten Gleichungen geht nun ohne weiteres hervor, daß

$$[H^{\cdot}]^2 = \frac{[H_1A_1]}{[A_1']} K_1 \times \frac{[H_2A_2]}{[A_2']} K_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

Beim ersten Äquivalenzpunkt ist dann:

$$[H^{\cdot}]^2 = \frac{100 - a}{a} \times \frac{a}{100 - a} K_1K_2,$$

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_1K_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

$$p_H = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

Wenn man ein Gemisch von zwei Basen hat, dann ist beim ersten Äquivalenzpunkt:

$$p_H = p_{H_2O} - \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Es zeigt sich also, daß eine sehr einfache Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und den beiden Dissoziationskonstanten beim ersten Äquivalenzpunkte besteht. TIZARD und BOOREE (14) hatten diese Beziehung bereits abgeleitet; übersichtlicher ist sie aber nach der obenstehenden Berechnung.

Wir haben bis hierher angenommen, daß die Konzentration der beiden Säuren H_1A_1 und H_2A_2 dieselbe sei. Wenn diese Voraus-

setzung annähernd erfüllt ist, ändert sich an den Ausführungen nichts, wenn z. B. die Konzentration von H_1A_1 10% größer ist als die von H_2A_2, dann ist die Änderung von p_H beim ersten Äquivalenzpunkt fast nicht merkbar. Wird der Unterschied in der Konzentration größer, dann wird der Unterschied wohl merkbar.

Nehmen wir z. B. an, daß die Konzentration von H_1A_1 doppelt so groß ist als die von H_2A_2. Beim ersten Äquivalenzpunkt ist dann wieder $[A_1'] = a\%$ der gesamten Menge H_1A_1 und $[H_1A_1] = (100-a)\%$ der gesamten Menge der ersten Säure und $[H_2A_2]$ $(2a-100)\%$.

Bei der Anwendung von Gleichung (62) finden wir dann, daß beim ersten Äquivalenzpunkte

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_1K_2}{2}}$$

$$p_H = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) + \tfrac{1}{2}\log 2 = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) + 0{,}15. \quad (66)$$

In diesem Falle ändert sich p_H beim ersten Äquivalenzpunkte also nur zu einem Betrage von 0,15. Ist die Konzentration der ersten Säure dreimal größer, dann wird beim ersten Äquivalenzpunkte

$$p_H = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) + \tfrac{1}{2}\log 3 = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) + 0{,}24\,.$$

Wenn die Konzentration von H_2A_2 größer ist als die von H_1A_1, dann wird p_H beim ersten Äquivalenzpunkte zu demselben Betrage kleiner, als oben abgeleitet ist.

Im dritten Kapitel werden wir sehen, welche praktische Bedeutung die abgeleiteten Betrachtungen in der Titrieranalyse haben.

Im allgemeinen kann man die Neutralisationskurve einer beliebigen Säure mit einer beliebigen Base ableiten, wenn die Dissoziationskonstanten bekannt sind. Im Kapitel III werden wir sehen, daß die Kenntnis der Neutralisationskurve für die Wahl des passenden Indicators bei der Titration nötig ist.

Literaturverzeichnis zum ersten Kapitel.

1. Kohlrausch und Heydweiller: Ann. d. Physik (4) Bd. 28, S. 512. 1909. — Nernst: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 14, S. 155. 1894 s. Arrhenius: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 11, S. 827. 1893. — Lorenz und Böhi: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 66, S. 733. 1909. — Kanolt: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 29, S. 1414. 1907. — Noyes, Kato und Sosman: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 73, S. 20. 1910. — Lunden: Journ. de Chim. Phys. Bd. 5, S. 574. 1907.

— Wijs: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 12, S. 514. 1893. — Löwenherz: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 20, S. 283. 1896. — Lunden: Journ. de Chim. Phys. Bd. 5, S. 574. 1907. — Fales und Nelson: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 37, S. 2769. 1915. — Beans und Oakes: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 42, S. 2116. 1920. — Lewis, Brighton, und Sebastian: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 39, S. 2245. 1917.
2. Friedenthal: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 10, S. 113. 1904.
3. Sörensen: Cpt. rend. du Lab. Carlsberg Bd. 8, S. 28. 1909; Biochem. Zeitschr. Bd. 21, S. 131, 201. 1909.
4. Schoorl, N.: Rec. Trav. chim. Bd. 40, S. 616. 1921; Verschaffelt: Rec. Trav. chim. Bd. 40, S. 617. 1921.
5. Nach Landolt, Börnstein und Roth: 4. Aufl. 1912. Vgl. auch Tabelle I am Schlusse dieses Buches.
6. Wegscheider: Monatsh. f. Chem. Bd. 37, S. 425. 1916.
7. Literatur über die Hydrolyse von sauren Salzen: Noyes: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 11, S. 495. 1893. — Trevor: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 10, S. 321. 1892. — Walker: Journ. of the chem. soc. London Bd. 61, S. 696. 1892. — Smith: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 25, S. 144. 1898. — Tower: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 18, S. 17. 1895. — Mc Coy: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 688. 1908. — Chandler: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 694. 1908. — Enklaar: Chem. Weekbl. Bd. 8, S. 824. 1911. — Dhatta und Dhar: Journ. of the chem. soc. London Bd. 107, S. 824. 1915. — Thoms und Sabalitzschka: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 1227. 1915; Bd. 52, S. 567, 1378. 1919.
8. Noyes: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 349. 1909.
9. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin: Julius Springer 1914.
10. Fels: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 10, S. 208. 1904.
11. Donald, D. van Slyke: Journ. Biol. Chem. Bd. 52, S. 525. 1922.
12. Schoorl: Chem. Weekbl. Bd. 3, S. 719, 771, 807. 1904.
13. Kolthoff: Pharmac. Weekbl. Bd. 57, S. 787. 1920.
14. Tizard und Bocree: Journ. Chem. Soc. Bd. 119, S. 132. 1921. — Kolthoff: Pharmac. Weekbl. Bd. 59, S. 129. 1922.

Zweites Kapitel.

Der Farbenumschlag der Indicatoren.

1. Definition. Nach Wilhelm Ostwald sind Farbenindicatoren schwache Säuren oder Basen, die im nichtdissoziierten Zustand eine andere Farbe besitzen als im Ionenzustand. Hantzsch u. a. haben gezeigt, daß die Farbenänderung nicht durch die Ionisierung, sondern durch die Konstitutionsänderung bedingt ist.

Die Erklärung von Ostwald ist jedoch am zweckmäßigsten, um sich das Verhalten der Indicatoren bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen klar zu machen. Späterhin (vgl. Kap. VII, S. 196) werde ich noch auf einen Vergleich der Anschauungen von Ostwald und Hantzsch zurückkommen. Wir werden dann sehen, daß die Auffassung von Hantzsch die Ostwaldschen Gedankengänge erweitert, sie aber nicht ersetzen kann. Weiter werden wir sehen, daß es ratsam ist, die Ostwaldsche Definition etwas abzuändern und zu sagen: *Indicatoren sind Säuren oder Basen, deren ionogene Form eine andere Farbe und Konstitution besitzt als die Pseudo- oder normale Form.*

2. Farbenumschlag und Intervall der Indicatoren. Wenn wir den Indicator auffassen als eine Säure, so wird diese in wässeriger Lösung zu einem bestimmten Betrage in ihre Ionen gespalten sein. Nennen wir diese Indicatorsäure HJ, dann wird die Ionisierung durch folgende Gleichung veranschaulicht:



$$HJ = H^{\cdot} + J' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (67)$$

Hierin stellt HJ die saure und J′ die alkalische Form dar. Quantitativ wird das Verhältnis durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [J']}{[HJ]} = K_{HJ} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (68)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (69)$$

Wenn $K_{HJ} = [H^{\cdot}]$ ist, dann ist auch $[J'] = [HJ]$, und der Indicator ist zur Hälfte in seine alkalische Form übergegangen. Aus der Gleichung (69) geht hervor, daß das Verhältnis zwischen der alkalischen und der sauren Form eine Funktion von $[H^{\cdot}]$ ist. Wir können also bei einem Farbenindicator *nicht* von einem Umschlag*punkt* sprechen, da der Indicator nicht bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration plötzlich von der einen in die andere Form überspringt. Die Farbenveränderung findet, wie aus (69) hervorgeht, allmählich statt, wenn die Wasserstoffionenkonzentration ungefähr die gleiche Größenordnung besitzt wie die Dissoziationskonstante des Indicators. Bei jeder Wasserstoffionenkonzentration ist natürlich ein bestimmter Teil in saurer

und alkalischer Form vorhanden. Da man aber nur gewisse Mengen der einen Form neben der anderen erkennen kann, ist der „Umschlag" des Indicators durch bestimmte Gehalte an Wasserstoffionen begrenzt. Drücken wir die beiden Grenzpunkte der Wahrnehmbarkeit des Umschlages in p_H aus, so bedeutet das Gebiet des Wasserstoffionenexponenten zwischen den beiden Grenzwerten das *Umschlagsintervall* oder *Umschlagsgebiet* des Indicators. Die Größe dieses Intervalls ist nicht für alle Indicatoren gleich, weil man bei dem einen Indicator die Färbung des sauren oder des alkalischen Anteils empfindlicher neben dem anderen Teil erkennen kann wie bei einem anderen.

Nehmen wir nun an, daß in einem gegebenen Falle etwa 10% der alkalischen Form vorhanden sein muß, um neben der sauren Form sichtbar zu sein, so haben wir:

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} = \frac{1}{10}.$$

Dann ist: $[H^{\cdot}] = 10 \cdot K_{HJ}$

und $$p_H = p_{HJ} - 1 \qquad (70)$$

Hierin bedeutet p_{HJ} den negativen Logarithmus von K_{HJ}. Machen wir die weitere Annahme, daß der Indicator praktisch völlig in die alkalische Form umgesetzt ist, wenn etwa 91% in dieser Form anwesend sind, dann ist:

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} = 10.$$

Oder: $[H^{\cdot}] = \frac{1}{10} K_{HJ}$

und $$p_H = p_{HJ} + 1 \qquad (71)$$

Nach (70) beginnt das Umschlagen des Indicators bei einem p_H, das um 1 kleiner als p_{HJ} ist; und ist praktisch völlig beendet, wenn p_H um 1 größer als p_{HJ} ist. Das Umschlagsgebiet umfaßt dann bei diesem Indicator 2 Einheiten des Wasserstoffexponenten. Bei den meisten Indicatoren beträgt dies Grenzgebiet wirklich 2. Wenn nun die saure Form ebenso deutlich neben der alkalischen Form sichtbar ist wie umgekehrt, dann ändert sich die Farbe bei einer gleichen Veränderung von p_H, gleichviel oberhalb und unterhalb von p_{HJ}. Wenn wir nun in einer Kurve die Menge der alkalischen Form aufzeichnen, die sich bei verschiedenen

Wasserstoffexponenten erhalten, so erhalten wir eine bilogarithmische Linie, deren Zweige oberhalb und unterhalb von 50% symmetrisch zueinander verhalten. Abb. 11 gibt eine solche Kurve wieder, in der die Werte für p_H auf der Abszissenachse und die Gehalte an der alkalischen Form auf der Ordinatenachse aufgezeichnet sind. Die Kurve verläuft asymptotisch zur Abszissenachse, da bei jedem p_H eine gewisse Menge der sauren

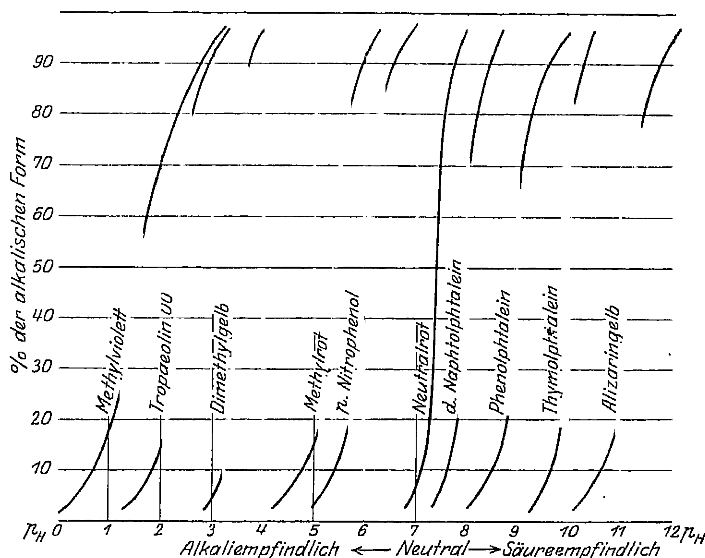


Abb. 11.

neben der alkalischen Form und umgekehrt anwesend ist (vgl. auch die Ausschlagtafel am Ende des Buches).

BJERRUM (1) benutzte zuerst eine solche Kurve, um den Umschlag eines bestimmten Indicators graphisch darzustellen. CLARK und LUBS (2) haben dann graphisch gezeigt, wie sich die Dissoziation (α) bei verschiedenen p_H ändert. Diese letztere Darstellung ist aber etwas weniger übersichtlich, denn diese Kurven verlaufen je nachdem, ob wir es mit einer Indicatorsäure oder einem basischen Indicator zu tun haben, von unten links nach rechts oben oder von rechts unten nach oben links. Die nach Art der Abb. 11 gezeichneten Kurven haben alle den analogen Verlauf. Man kann auch aus einer solchen Kurve einfach die Werte für p_{HJ} ablesen,

da diese gleich p_H sind, wenn je 50% des Indicators in saurer und alkalischer Form vorhanden sind.

SALM (3) hat eine Tabelle für 70 Indicatoren ausgearbeitet, in der er für alle ganzzahligen Werte von p_H (1, 2, 3, 4 usw.) die Färbung der Indicatorlösung angibt. Hier wird also nicht das genaue Umschlagsgebiet angegeben. Erst S. P. L. SÖRENSEN (4) hat letzteres für mehrere Indicatoren mit großer Genauigkeit

Umschlagsintervalle einiger Indicatoren nach SÖRENSEN.

Indicator	Intervall in p_H	Indicatormenge in 10 ccm	Saure Färbung	Alkal. Färbung	Bemerkungen
Methylviolett	0,1— 3,2	3—8 Tr. 0,5‰	gelb	violett	über grün
Methylgrün[1]	0,3— 2	1—4 „ 0,5 „	gelb	grün-blau	
Tropäolin[1] 00	1,3— 3,2	1—5 „ 1 „	rot	gelb	scharf. Umschl.
Benzopurpurin[1]	1,3— 5,0	1—3 „ 0,5 „	blau-violett	orange	unscharf
Dimethylgelb (Dimethylaminoazobenzol)	2,9— 4,0	5—10 „ 0,1 „	rot	gelb	scharf
Methylorange	3,1— 4,4	3—5 „ 0,1 „	rot	orange-gelb	„
Lacmoid	4,4— 6,6		rot	blau	„
Methylrot	4,2— 6,3	2—4 „ 0,2 „	rot	gelb	„
p-Nitrophenol	5,0— 7,0	3—20 „ 0,4 „	farblos	gelb	„
Neutralrot	6,8— 8,0	2—5 „ 0,1 „	rot	gelb	„
Azolithmin	5,0— 8,0	10—20 „ 0,5 „	rot	blau	ziemlich scharf
Phenolphthalein	8,2—10,0	3—20 „ 0,5 „	farblos	gelb	scharf
Thymolphthalein	9,3—10,5	3—10 „ 0,4 „	farblos	blau	„
Alizaringelb	10,1—11,1	5—10 „ 0,1 „	gelb	lila	„
Alizarinsulfosaures Natron, 2. Umschl.	10,0—12,0	4—16 „ 0,1 „	braun-rot	hell-gelb	ziemlich scharf
Nitramin	10,8—12,8	2—5 „ 0,1 „	farblos	orange-braun	scharf
Tropäolin 0[1]	11,0—13,0	5—10 „ 0,1 „	gelb	orange-braun	ziemlich scharf

[1]) Diese Werte sind vom Verfasser bestimmt. Für Methylrot wurden die Angaben von PALITZSCH in der Biochem. Zeitschr. Bd. 37, S. 131, 1911 bestätigt.

bestimmt. Er beobachtete die Farben derselben in Puffergemischen, deren p_H mit Hilfe der Wasserstoffelektrode genau bestimmt wurde. Seine Ergebnisse sind bereits bei der Ausarbeitung der Abb. 11 benutzt und sind im einzelnen für verschiedene praktisch benutzte Indicatoren mit einzelnen Ergänzungen des Verfassers auf S. 42 angeführt. Am Ende dieses Buches findet man eine ausgedehntere Tabelle von mehreren Indicatoren und eine Ausschlagtafel, wo das Umwandlungsintervall der wichtigsten Indicatoren graphisch wie in Abb. 11 angegeben ist.

Von Lubs und Clark (5) wurde eine neue Reihe von Indicatoren gefunden in den Sulfophthaleinen, die besonders schöne Umschlagsfarben ergeben.

Nach Clark und Lubs fügt man zu 10 ccm der Flüssigkeit fünf Tropfen der Indicatorlösung. Untenstehende Tabelle gibt die Umschlagsintervalle der Indicatoren nach Clark und Lubs.

Umschlagsintervalle der Indicatoren nach Clark und Lubs.

Name des Indicators	Handelsname	Konzentration	Intervall in p_H	Saure Färbung	Alkal. Färbung
p-Xylenolsulfonphthalein (vgl. S. 52)	Xylenolblau	0,02 %	1,2—2,8	rot	gelb
Thymolsulfonphthalein	Thymolblau	0,04 „	1,2—2,8	rot	gelb
Tetrabromphenolsulfonphthalein .	Bromphenolblau	0,04 „	3,0—4,6	gelb	blau
Dibromorthokresolsulfonphthalein .	Bromkresolpurpur	0,02 „	5,2—6,8	gelb	purpur
Dibromthymolsulfonphthalein .	Bromthymolblau	0,04 „	6,0—7,6	gelb	blau
Phenolsulfonphthalein	Phenolrot	0,02 „	6,8—8,4	gelb	rot
Orthokresolsulfonphthalein	Kresolrot	0,02 „	7,2—8,8	gelb	rot
Thymolsulfonphthalein	Thymolblau	0,04 „	8,0—9,6	gelb	blau
p-Xylenolsulfonphthalein	Xylenolblau	0,02 „	8,0—9,6	gelb	blau

In den letzten Jahren ist von L. Michaelis (6) und Mitarbeitern eine Reihe einfarbiger Indicatoren angegeben worden, deren Anwendung wir im vierten Kapitel näher besprechen werden.

Umschlagsintervalle der Indicatoren nach MICHAELIS und GYEMANT.

Name des Indicators	Abgekürzter Name	Konzentration	Intervall in p_H	Saure Färbung	Alkalische Färbung
2,4-Dinitrophenol	α-Dinitrophenol	0,1%	2,0—4,7	farblos	gelb
2,6- „	β- „	0,1 „	1,7—4,4	„	„
2,5- „	γ- „	0,1 „	4,0—6,0	„	„
p-Nitrophenol	„	0,5 „	5—7,6	„	„
m- „	„	0,5 „	6,5—8,5	„	gelb — orange
Alizaringelb G-G	Salicylgelb	0,1 „	10,0—12,0	schwach gelb	orange

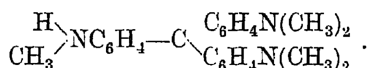
3. Die wichtigsten Eigenschaften der Indicatoren. Unten folgt eine kurze Beschreibung der wichtigsten Indicatoren [vgl. auch S. P. L. SÖRENSEN (4).] Weil die meisten Indicatoren aus dem Handel zu beziehen sind [u. a. Dr. G. GRÜBLER-Leipzig], so verzichte ich darauf, die Darstellungsweise derselben anzugeben. Der eigentliche Zweck ist, Angaben zur Identifizierung der Substanzen zu geben, was deshalb nötig ist, weil ein Farbstoff gewöhnlich unter vielen Namen im Handel vorkommt. Viele Indicatoren werden als Farbstoffe verwendet und werden daher in den Tabellen von G. SCHULTZ und F. JULIUS (Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, Berlin 1902) beschrieben. Die bei der untenstehenden Beschreibung hinter SCHULTZ gegebene Zahl bezieht sich auf die entsprechende Nummer in den Tabellen. Wo nötig, habe ich ein Reinigungsverfahren der Handelszubereitungen angegeben.

Eine Abbildung vom Absorptionsspektrum vieler Indicatoren findet man im Buche von E. B. R. PRIDEAUX (7) angegeben.

a) Die Indicatoren von SÖRENSEN (vgl. auch Tabelle IV am Ende des Buches).

Methylviolettgruppe.

Methylviolett 6B: Schultz Nr. 430. Pentamethylbenzylpararosanilinchlorhydrat mit wechselnden Mengen vom Tetra- und Hexaderivat:

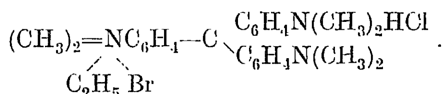


$$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! NC_6H_4\text{—}C \!\!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} .$$

0,1 proz. Lösung in Wasser. Intervall zwischen p_H 0,1—1,5 von gelb nach grün. Intervall zwischen p_H 1,5—3,2 von grün nach violett. Auf 10 ccm 2—10 Tropfen Indicator.

Wenig geeigneter Indicator; großer Eiweiß- und Salzfehler; die Farbe ändert sich schnell.

Methylgrün: Schultz Nr. 456. Chlorzinkdoppelsalz des Bromäthylats des Hexamethyl- und Pentamethyl-monoäthyl-p-rosanilins:



0,05 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 0,1—2,3 von gelb nach grünblau. Auf 10 ccm 5 Tropfen Indicator.

Großer Salz- und Eiweißfehler.

Azoindicatoren.

Tropäolin 00 (auch Orange IV, Anilingelb, Diphenylorange): Schultz Nr. 97. Diphenylaminoazo-p-benzolsulfonsäurenatrium:



Handelspräparat aus Wasser umkrystallisieren. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 1,3—3,0 von rot nach orangegelb. Auf 10 ccm 2 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator; geringer Salzfehler.

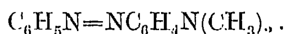
Methanilgelb (auch Victoriagelb, Methanilextra, Tropäolin G): Schultz Nr. 91. Natriumsalz des m-amidobenzolsulfosäure-azodiphenylamin:



Handelspräparat aus Wasser umkrystallisieren. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 1,2—2,3 von rot nach gelb. Auf 10 ccm 2 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator: geringer Salzfehler.

Dimethylaminoazobenzol (auch Dimethylgelb, Buttergelb, „Butter-yellow"):



Handelspräparat aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. 0,1 promill. Lösung in Alkohol von 90%. Intervall zwischen p_H 2,9 bis 4,0 von rot nach gelb. Auf 10 ccm 1—4 Tropfen Indicator.

Für Titrationen, besonders von schwachen Basen und von an schwache Säuren gebundenem Alkali sehr geeignet. Für colorimetrische Bestimmungen weniger zu empfehlen, weil der Indicator schnell ausflockt.

Methylorange (auch Helianthin B, Orange III): Schultz Nr. 96. Dimethylaminoazobenzolsulfonsäurenatrium:

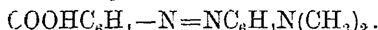


$$SO_3NaC_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Handelspräparat aus Wasser umkrystallisieren. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 3,0—4,4 von rot nach orangegelb. Auf 10 ccm Flüssigkeit 1—4 Tropfen Indicator.

Für colorimetrische Bestimmungen sehr geeignet; geringer Salzfehler.

Methylrot: Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure:



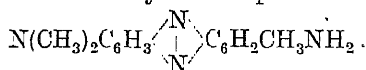
$$COOHC_6H_4{-}N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Dieser Indicator ist von E. Rupp und R. Loose (8) eingeführt worden. Reinigung des Handelspräparates nach Sven Palitzsch (8): 4 g Methylrot werden mit 30 ccm Eisessig erhitzt. Nach Filtration fügt man so lange Wasser hinzu, bis die Lösung sich zu trüben anfängt. Durch Erwärmen läßt man diese Trübung verschwinden und kühlt dann sehr schnell ab. Wenn die zugefügte Menge Wasser nicht zu groß war, so scheidet das Methylrot sich in Krystallen ab.

0,2 proz. Lösung: 1 g Methylrot wird in 30 ccm Alkohol gelöst, dann wird mit Wasser auf 500 ccm angefüllt. Umschlagsgebiet zwischen p_H 4,4—6,2 von rot nach gelb. Auf 10 ccm 1—4 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator; geringer Salzfehler.

Neutralrot: as-Dimethyldiaminophenazinchlorid:



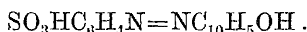
$$N(CH_3)_2C_6H_3\langle N, N\rangle C_6H_2CH_3NH_2.$$

0,1 proz. Lösung: 0,5 g Neutralrot wird in 300 ccm Alkohol gelöst, dann wird mit Wasser auf 500 ccm angefüllt. Umschlagsgebiet zwischen p_H 6,8—8,0 von rot nach gelb-orange. Auf 10 ccm 1—4 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator; geringer Salzfehler.

(In stark saurer Lösung ändert der Indicator nochmals seine Farbe; bei $p_H = -0{,}3$ ist er blau; bei $p_H = 0$ blauviolett; bei $p_H = 1$ rot.)

Tropäolin 000 (auch α-Naphtholorange): Schultz Nr. 102. Sulfanilsäure-azo-α-naphthol:



$$SO_3HC_6H_4N{=}NC_{10}H_5OH\,.$$

Handelspräparat aus Wasser umkrystallisieren. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 7,4—8,6 von braungelb nach rosarot. Auf 10 ccm 2—5 Tropfen Indicator.

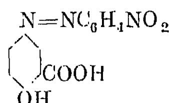
Curcumin (auch Brillantgelb): Schultz Nr. 100. Sulfanilsäureazodiphenylaminsulfosäure:



$$NO_2C_6H_4N{=}NC_6H_3OHCOOH\,.$$

0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 7,4—8,6 von gelb nach rotbraun. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

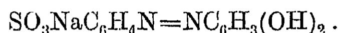
Alizaringelb: p-Nitranilinazosalicylsäurenatrium:



0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 10,1—12,1 von gelb nach lila. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

Für colorimetrische Bestimmungen sehr geeignet.

Tropäolin 0 (auch Goldgelb, Chrysoin): Schultz Nr. 101. Natriumsalz von Sulfonilsäureazoresorcin:

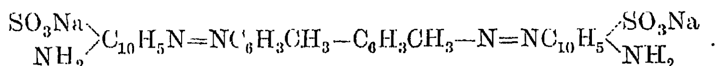


$$SO_3NaC_6H_4N{=}NC_6H_3(OH)_2\,.$$

0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 11,0—13,0 von gelb nach orangebraun. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

Nitramin mit demselben Intervall ist ein geeigneterer Indicator als Tropäolin 0.

Benzopurpurin 4 B (auch Baumwollrot 4 B, Sultan 4 B): Schultz Nr. 268. Natriumsalz der o-Tolidindisazo-bi-1-naphthylamin-4-sulfosäure:



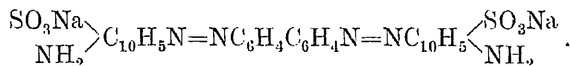
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3Na}{NH_2}\!\!>C_{10}H_5N{=}NC_6H_3CH_3-C_6H_3CH_3-N{=}NC_{10}H_5\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3Na}{NH_2}\,.$$

Handelspräparat zu reinigen durch Niederschlagen der wässerigen Lösung mit Salzsäure; auswaschen und trocknen. Dann fügt man wenig Lauge, ungenügend zur Lösung der ganzen Menge

Substanz hinzu und dampft die Lösung ein. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 1,3—4 von blauviolett nach rot. Auf 10 ccm 1—3 Tropfen Indicator.

Großer Salz- und Eiweißfehler; als Indicator nicht zu empfehlen.

Congorot (Congo G. R.): Schultz Nr. 148. Natriumsalz der Benzidin-disazo-m-amidobenzolsulfosäure-1-naphthylamin-4-sulfosäure

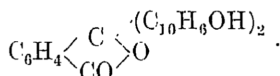


Reinigung des Handelspräparates wie bei Benzopurpurin. 0,1 proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen p_H 3,0—5,2 von blauviolett nach rot. Auf 10 ccm 1—3 Tropfen Indicator.

Großer Salz- und Eiweißfehler; nicht zu empfehlen.

Phthaleine.

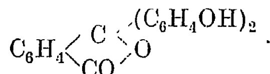
α-Naphtholphthalein:



Diese Substanz ist von S. P. L. Sörensen und S. Palitzsch (10) als Indicator eingeführt und von ihnen nach der Vorschrift von Grabowski dargestellt. Schmelzpunkt 253—255°. Handelspräparat durch Waschen mit Alkohol zu reinigen. 0,1 proz. Lösung in verdünntem Alkohol: 500 mg werden in 250 ccm Weingeist gelöst und mit Wasser auf 500 ccm angefüllt. Umschlagsgebiet zwischen p_H 7,3—8,7 von schwachgelbrosa nach grün. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator; geringer Salz- und Eiweißfehler.

Phenolphthalein. Schmelzpunkt 250°:



Handelspräparat ist durch Umkrystallisation aus Methylalkohol oder Äthylalkohol zu reinigen. 1- oder 0,1 proz. Lösung. 5 oder 0,5 g werden in 300 ccm Weingeist gelöst, dann wird mit Wasser auf 500 ccm angefüllt. Umschlagsgebiet zwischen p_H 8,2—10,0 von farblos nach rot. Wird in stark alkalischen Lösungen farblos wie die andern Phthaleine.

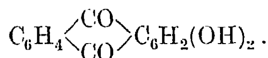
Sehr geeigneter Indicator; geringer Salz- und Eiweißfehler.

Thymolphthalein: Schmelzpunkt 253°. 0,1 proz. Lösung in Alkohol. Umschlagsgebiet zwischen p_H 9,3—10,5 von farblos nach blau.

Verhalten wie Phenolphthalein.

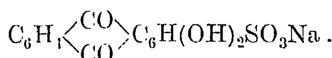
Anthrachinonderivate.

Alizarin: Schultz Nr. 523. α-β-dioxyanthrachinon:

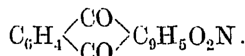


0,2 promill. Lösung vom Handelspräparat in Alkohol von 90%. Umschlagsgebiet zwischen p_H 5,5—6,8 von gelb nach violett. Auf 10 ccm 1—4 Tropfen Indicator.

Besser zu verwenden ist das Alizarinsulfonsäurenatrium, das in Wasser löslich ist:



Alizarinblau: Schultz Nr. 528. Dioxyanthrachinonchinolin. Schmelzpunkt 270°:

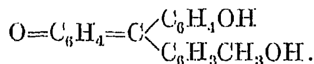


Gesättigte Lösung in Alkohol. Umschlagsgebiet zwischen p_H 11,0 bis 13,0 von gelbrot nach blau.

Wenig geeigneter Indicator.

Andere Indicatoren.

Rosolsäure (auch Aurin; gelbes Corallin): Schultz Nr. 457. Gemenge von Aurin, oxydiertem Aurin, Methylaurin und Pseudorosolsäure oder Corallinphthalin; letzteres bildet den Hauptbestandteil:



0,5 proz. Lösung in verdünntem Alkohol: Man löst 2,5 g Rosolsäure in 250 ccm Alkohol und verdünnt mit Wasser auf 500 ccm. Umschlagsgebiet zwischen p_H 6,9 und 8,0 von rot nach gelb. Auf 10 ccm 1 bis 3 Tropfen Indicator.

Besonders in alkoholischen Lösungen ist der Indicator für titrimetrische Zwecke sehr geeignet.

Isopikraminsäure (2-6-dinitro-4-aminophenol): Dieser Indicator ist von MELDOLA und HALE (Chem. World Bd. 1, S. 327. 1912) empfohlen worden. 0,1proz. Lösung in Wasser. Umschlagsgebiet zwischen $p_H = 4,1-5,6$ von rosa nach gelb. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

Resazurin: 0,1 g Farbstoff löst man in 20 ccm 0,1 n-Natron und füllt mit Wasser auf 500 ccm an. Umschlagsgebiet zwischen p_H 3,8 bis 6,5 von orange bis dunkelviolett. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

Lackmoid (auch Resorcinblau): $C_{12}H_9O_3N$. Zur Beurteilung der Güte von käuflichem Lackmoid dient nach FR. GLASER (11) der Grad seiner Löslichkeit in kochendem Wasser. Wird wenig oder gar kein blauer Farbstoff gelöst, so kann man von einer Verwendung des Präparates absehen. Wird kochendes Wasser durch das Lackmoid dagegen stark und schön blau gefärbt, so ist dasselbe brauchbar. In diesem Falle zeigt die alkoholische Lösung des Farbstoffes eine nicht unschön blaue, ins Violette spielende Farbe, während die weniger guten Qualitäten des Lackmoids sich in Alkohol mit bräunlichvioletter Farbe lösen. Um aus den käuflichen Zubereitungen den rein blauen Farbstoff zu gewinnen, zieht man dieselben in möglichst fein zerriebenem Zustand mit kochendem Wasser aus, ohne sie jedoch vollständig zu erschöpfen, um die Lösung des roten fluorescierenden Farbstoffes, mit welchem das Handelslackmoid gewöhnlich verunreinigt ist, zu vermeiden. Aus der erkalteten und filtrierten blauen Lösung fällt man Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Dann trocknet man ihn bei nicht zu hoher Temperatur oder löst ihn auf dem Filter in Alkohol und verdunstet den letzteren auf dem Wasserbade. Bei guten Handelsprodukten beträgt die Ausbeute ungefähr 40%. Ein sehr reines Lackmoid erhält man auch, wenn man ein gutes Handelspräparat mit 96proz. Alkohol in der Wärme digeriert, die Lösung abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Vom gereinigten Präparat bereitet man eine 0,2proz. Lösung in Alkohol. Umschlagsgebiet zwischen p_H 4,4—6,4 von rot nach blau. Auf 10 ccm 1—5 Tropfen Indicator.

HOTTINGER (12) empfiehlt Lackmosol statt Lackmoid.

Azolitmin [vgl. F. GLASER (11)]: Der im Handel vorkommende Lackmus hat einen wechselnden Gehalt an Azo-

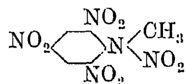
litmin, welcher im Durchschnitt 4—5% beträgt. Dasselbe wird aus käuflichem Lackmus gewonnen, indem man denselben mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung mit Sand eindampft, nachdem man so viel Salzsäure zugegeben hat, daß die Flüssigkeit stark rot gefärbt ist. Das nach dem Verdampfen zurückbleibende, vollkommen trockene Pulver wird zerrieben, auf großen glatten Filtern zuerst mit heißem und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad vollständig getrocknet. Das Azolitmin ist dann auf dem Sand niedergeschlagen. Um aus dem so erhaltenen Pulver die zum Gebrauch fertige Lösung herzustellen, übergießt man dasselbe auf einem Filter mit heißem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, wieder neutralisiert und bildet dann eine ausgezeichnete Indicatorlösung. Wenn man die Lösung stark verdünnt und einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt, scheidet sich das Azolitmin fast völlig rein als braunroter Niederschlag ab, während noch eine kleine Menge eines fremden Körpers in Lösung bleibt. Übergießt man dieses gereinigte Azolitmin mit Wasser, welches Spuren von Ammoniak enthält, so löst es sich mit ungemein leuchtender blauer Farbe. Für andere Reinigungsverfahren vgl. GLASER (11). Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 1 g Azolitmin in 100 ccm schwach alkalischem Wasser und neutralisiert vorsichtig mit Säure auf den violetten Farbenton. Umschlagsgebiet etwa zwischen $p_H = 5{,}0-8{,}0$ von rot nach blau. Auf 10 ccm 1—10 Tropfen Indicator.

Großer Salz- und Eiweißfehler; für colorimetrische Bestimmungen ungeeignet.

Diorthohydroxystyrilketon: $O{=}C{=}(CH{=}CHC_6H_4OH)_2$.

Ist von ARON (13) als Indicator empfohlen. 0,05 proz. Lösung in Alkohol. Umschlagsgebiet zwischen p_H 7,3—8,7 von gelb bis grün.

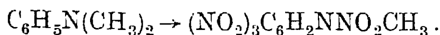
Nitramin (Pikrylmethylnitramin): 2=4=6=trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl oder Tetralyt):



Schmelzpunkt 127° [VAN ROMBURGH (14)] (nach REVERDIN 129°; nach FRANCHIMONT 132°).

Pikrylmethylnitramin ist die erste Verbindung, welche als Nitramin erkannt wurde [VAN ROMBURGH (14)]. Es wird erhalten,

indem man Dimethylanilin mit rauchender Salpetersäure erhitzt; es bildet sich dann unter heftiger Gasentwicklung Pikrylmethylnitramin



$$C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow (NO_2)_3C_6H_2NNO_2CH_3 .$$

Unter gleichzeitiger Kernnitrierung wird also die eine der beiden Methylgruppen wegoxydiert und durch NO_2 ersetzt. 0,1 proz. Lösung in verdünntem Alkohol (500 mg in 300 ccm Alkohol mit Wasser auf 500 ccm anfüllen). Umschlagsgebiet zwischen $p_H = 10,8-13$ von farblos nach rotbraun. Auf 10 ccm 1—10 Tropfen Indicator.

Geeigneter Indicator; geringer Salzfehler. Indicatorlösung im Dunkeln aufbewahren.

Indicatoren von Clark und Lubs.

Die Sulfophthaleine sind alle Indicatoren mit sehr scharfem Umschlag und schön voneinander abstechenden Farben; und zwar schlagen sie von gelb nach intensiv rot oder blau oder purpur um. Durch A. Cohen (14) wurde der Reihe noch Xylenolblau, d. i. p-Xylenolsulfonphthalein zugefügt. Dieser Indicator hat dieselben Umschlagsgebiete wie Thymolblau, nämlich zwischen p_H 1,2—2,8 von rot nach gelb und zwischen 8,0—9,6 von gelb nach blau. Von Vorteil ist, daß es eine doppelt so große Farbstärke hat wie Thymolblau. Die Bereitung geschieht analog der der Sulfophthaleine [vgl. Lubs und Clark (5)] aus einem Gemisch von 10 Teilen o-Sulfobenzoldichlorid oder des Säureanhydrides, 10 Teilen geschmolzenem Zinkchlorid und 15 Teilen p-Xylenol (Smp. 74,5°, Sdp. 211,5°); p-Xylenol kann bequem aus diazotiertem p-Xyliden bereitet werden. Das genannte Gemisch wird während 6 Stunden in einem Bade erhitzt und die Schmelze darauf mit 40 Teilen Wasser erwärmt, bis die Masse auseinandergefallen ist. Dann wird warm filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, am Schlusse mit ein wenig Alkohol. Sodann wird in überschüssiger Natronlauge gelöst und unter Umrühren mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Sulfophthaleine, die von Hynson, Westcott und Dunning, Pharmacentical Chemists Baltimore, Maryland (und in kurzem auch durch Dr. G. Grübler, Leipzig) in den Handel gebracht werden, können ohne weiteres zur Bereitung der Indicatorlösung gebraucht werden. Ich löse hierzu 100 mg Indicator in 20 ccm warmem Alkohol auf und verdünne darauf mit

Wasser auf 100 ccm. CLARK läßt zunächst die Sulfonsäuregruppe neutralisieren und gibt die folgende Vorschrift an: 100 mg Indicator werden in einem Achatmörser mit den folgenden Mengen $^1/_{20}$ n-Natronlauge angerieben. Wenn alles gelöst ist, wird mit Wasser auf 25 ccm verdünnt.

Molekulargewicht	Indicator	ccm $^1/_{20}$ n-NaOH für 100 mg
354	Phenolrot	5,7
669	Bromphenolblau	3,0
382	Kresolrot	5,3
540	Bromkresolpurpur	3,7
466	Thymolblau	4,3
624	Bromthymolblau	3,2

Bei der Anwendung der Sulfophthaleine ist folgendes zu bemerken:

a) Die relative Änderung des Farbenverhältnisses der beiden Formen ist bei allen Indicatoren am größten bei $p_H = p_{HJ}$, d. h. bei dem p_H, bei dem der Indicator zur Hälfte umgesetzt ist. Doch kann man an der sauren Seite des Umschlagsintervalles eine kleine Änderung im Verhältnis der beiden Farben viel schärfer feststellen als an dem Punkte, wo der Indicator für mehr als zur Hälfte umgesetzt ist. Der Grund hierfür ist, daß die alkalische Form des Indicators viel stärker gefärbt ist als die saure.

b) Die Farbe der Sulfophthaleine hängt von der Lichtmenge und Lichtstärke ab, die adsorbiert wird. In Beziehung hierzu steht die Erscheinung des „Dichromatismus“, die diese Indicatoren aufweisen; besonders Bromphenolblau, Bromkresolpurpur zeigen diese Erscheinung. In dünner Schicht besehen sind sie blau, bei größerer Durchschnittstiefe rot. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende (vgl. CLARK): In alkalischer Lösung ist der Absorptionsstreifen in Gelb und Grün vorherrschend, so daß das durchtretende Licht hauptsächlich rot und blau ist. Das einfallende Licht habe eine Lichtstärke (Intensität) I. Nach Durchtritt durch die Längeneinheit der Flüssigkeit wird die Lichtstärke $I a$, worin a den „Transmissionskoeffizienten“ bedeutet. a ist abhängig von der Art des absorbierenden Mediums und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Nach Durchgang der Schicht ε wird die Lichtstärke Ia^ε. Das durchgelassene blaue Licht hat also eine Lichtstärke $Ia^\varepsilon_{\text{blau}}$ und das rote Licht $Ia^\varepsilon_{\text{rot}}$.

Wir übernehmen nun einzelne willkürliche Zahlen von CLARK, die den Dichromatismus erklären. Laßt uns z. B. annehmen, daß die Stärke des blauen Lichtes 100 und die des roten 30 ist:

$$a_{blau} = 0{,}5; \qquad a_{rot} = 0{,}8.$$

Für $\varepsilon = 1$: ist $Ia^{\varepsilon}_{blau} = 50$ und $Ia^{\varepsilon}_{rot} = 24$; also blau > rot
10 „ „ = 0,01 „ „ = 0,30; „ „ < „

Wenn wir also eine dünnere Schicht beobachten, ist die Flüssigkeit blau, in dicker Schicht rot. Wenn die Farbstärke der einfallenden Farben sich ändert, dann ändert sich auch die Farbe. Wenn z. B. $I_{rot} = 100$ und $I_{blau} = 30$, dann ist bei $\varepsilon = 1$ $I_{bl} a_{blau} = 15$, $I_r a_{rot} = 80$, also rot > blau. Die Lösung ist also rot. In der Tat sehen wir, daß wenn wir die Lösung aus dem Tageslicht (viel blau) in einen Raum bringen, der durch eine elektrische Kohlenfadenlampe erhellt ist, daß sich die Farbe der Lösung dann von blau nach rot hin ändert.

Die Betrachtungen sind auch zur Erklärung von Erscheinungen von Bedeutung, die sich bei der Anwendung der Phenolsulfophthaleine in trüben Lösungen abspielen, z. B. in Suspensionen von Bakterienkulturen. Wenn die Flüssigkeit in tiefen Schichten vorliegt, erreicht nur wenig Licht vom Boden des Röhrchens her unser Auge. Das meiste Licht ist seitlich eingefallen, durch die Teilchen reflektiert und hat also nur eine dünne Schicht der Flüssigkeit durchlaufen. Wir nehmen also eine blaue Farbe wahr. Ein Vergleich der Farbe mit der des Indicators in einer klaren Pufferlösung ist nicht gut möglich, es sei denn, daß man wenig Flüssigkeit nimmt; aber auch dann ist das Ergebnis nur angenähert.

Nun kann man den Fehler beseitigen, indem man die Art des Lichtes ändert, indem man entweder rot oder blau fortnimmt; welches v o n b e i d e n , hängt von dem Absorptionsspektrum der Indicatorlösungen ab.

Ich bemerke hierzu noch, daß Sulfophthaleine in Lösungen verschiedener Stoffe eine ganz andere Farbe besitzen können als in Pufferlösungen, die zum Vergleiche dienen. Wenn nämlich die zu untersuchende Lösung einen anderen „Transmissionskoeffizienten" für eine der beiden absorbierten Lichtarten hat als die wässerige Pufferlösung, dann sind die Färbungen in beiden Lösungen nicht mehr vergleichbar. So habe ich bei verschiedenen

Stoffen, wie Alkohol, Aceton, einzelnen Alkaloidsalzlösungen, wahrnehmen können, daß diese den Dichromatismus von Bromphenolblau und anderen Sulfophthaleinen vollständig aufheben. So schlägt Bromphenolblau in alkoholischem Mittel oder in verdünntem Alkohol von gelb nach rein blau um; in wässeriger Lösung sind die Zwischenfarben völlig andere. Mit diesen Tatsachen hat man also bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration Rechnung zu halten (vgl. 4. Kapitel).

Indicatoren von MICHAELIS.

Diese sind von (der Fabrik von Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.) Dr. G. GRÜBLER, Leipzig, und den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf Berlin N 39 erhältlich.

Die Herstellung der Indicatoren wird in der Veröffentlichung von L. MICHAELIS und A. GYEMANT und in der von L. MICHAELIS und R. KRÜGER erwähnt.

Salicylgelb ist m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb G. G. Schultz Nr. 30).

Gegenüber MICHAELIS gebrauche ich von seinen Indicatoren alkoholische Lösungen, die 0,10% stark sind. Nur von m-Nitrophenol und p-Nitrophenol werden 0,3—0,5 proz. wässerige Lösungen gebraucht.

Zur Untersuchung von m-Nitrophenol auf Brauchbarkeit geben MICHAELIS und GYEMANT (6) folgende Vorschrift:

Die 0,3 proz. Urlösung wird 5—10 mal mit Wasser verdünnt. Eine Probe dieser Verdünnung mit einigen Tropfen $^1/_{15}$ molarem primären Kaliumphosphat (SÖRENSEN) muß völlig farblos sein, eine zweite Probe mit einigen Tropfen $^1/_{15}$ molarem sekundären Phosphat (SÖRENSEN) muß grünlichgelb werden; eine dritte Probe mit einigen Tropfen Natronlauge muß deutlich noch stärker (bräunlich) gelb werden.

4. Einteilung der Indicatoren. Auch aus der graphischen Darstellung ist eine einfache Einteilung für die verschiedenen Indicatoren ersichtlich, auf die bereits SCHOORL (16) hingewiesen hat. Liegt nämlich das Umschlagsgebiet eines Indicators in der Nähe von $p_H = 7$, so ist er gleichempfindlich für Wasserstoff- wie für Hydroxylionen, man nennt ihn dann neutral- oder gleichempfindlich. Ist aber der Indicatorexponent p_{HJ} — d. h. der negative Logarithmus von K_{HJ}, der dem Wert von p_H entspricht,

wenn 50% des Indicators umgesetzt ist — kleiner als 7, so schlägt der Indicator erst bei saurer Reaktion um, er heißt dann: alkaliempfindlich. Ist aber der Säureexponent größer als 7, so tritt der Umschlag erst bei alkalischer Reaktion ein, der Indicator ist also: säureempfindlich.

Einteilung der Indicatoren.

Umschlagsgebiet etwa $p_H = 7$: neutraler Indicator, z. B. Neutralrot, Phenolrot, Azolitmin;

$p_H > 7$ säureempfindlich, z. B. Phenolphthalein und Thymolphthalein;

$p_H < 7$ alkaliempfindlich, z. B. Dimethylgelb, Methylrot.

Versetzt man also eine neutral reagierende Lösung, wie es die meisten Leitungswässer sind, mit verschiedenen Indicatoren, so gibt:

Neutralrot oder Phenolrot eine Zwischenfarbe,
Phenolphthalein die saure Farbe (farblos),
Dimethylgelb die alkalische Färbung (gelb).

Wenn man also die Reaktion einer Lösung gegen einen Indicator feststellt, so erhält man nicht die wahre Reaktion, wie sie im ersten Kapitel definiert wurde. Reagiert eine Flüssigkeit beispielsweise gegen Phenolphthalein sauer, so wissen wir, daß ihr p_H kleiner als 8 ist, und reagiert sie alkalisch gegen Dimethylgelb, so ist p_H größer als 4,2. Nur wenn wir die Schattierung bestimmen, die Neutralrot in einer gegebenen Flüssigkeit annimmt, so entspricht der saure oder alkalische Farbenton der wahren sauren oder alkalischen Reaktion.

Bisher haben wir stets von Indicatorsäuren gesprochen. Genau dieselbe Theorie gilt auch für die Betrachtung von Indicatorbasen JOH:



$$JOH \leftrightarrows J^{\cdot} + OH'$$

$$\frac{[J^{\cdot}]}{[JOH]} = \frac{K_{JOH}}{[OH']} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (72)$$

Hierin bedeuten $J^{\cdot}$ die saure und $[JOH]$ die basische Form. Da nun $[OH']$ gleich $\frac{K_{H_2O}}{[H^{\cdot}]}$ ist, ist auch das zweite Glied der Gleichung (72):

$$\frac{K_{JOH}}{[OH']} = \frac{K_{JOH}}{K_{H_2O}} \times [H^{\cdot}] .$$

Setzen wir nun gerade so wie bei den sauren Indicatoren die Konzentration der alkalischen Form in den Zähler ein, so erhalten wir:

$$\frac{[JOH]}{[J^{\cdot}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{JOH} \times [H^{\cdot}]} \quad \ldots \ldots \quad (73)$$

Wenn wir nun für $\frac{K_{H_2O}}{K_{JOH}}$ eine neue Konstante K′ einsetzen, so geht die Gleichung (73) in die Form über:

$$\frac{[JOH]}{[J^{\cdot}]} = \frac{K'}{[H^{\cdot}]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (74)$$

Wir erhalten hier also die entsprechende Gleichung wie bei den sauren Indicatoren und können also alles, was dort über das Umschlagsgebiet gesagt ist, auch auf die basischen Indicatoren anwenden.

Das Umschlagsgebiet ist nun für jeden Indicator ein anderes und auch mit dieser Einschränkung keine feststehende Größe. Abgesehen von den persönlichen Beobachtungsgaben ist es auch abhängig von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, die beobachtet wird, von der Indicatorkonzentration und der Temperatur.

Insbesondere die Konzentration des Indicators wurde bisher niemals genügend beachtet. Da diese aber bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und auch bei manchen Titrationen von Bedeutung ist, so soll sie hier eingehend besprochen werden.

5. Der Einfluß der Indicatorkonzentration auf das Umschlagsgebiet. Wie gleich ersichtlich, besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den ein- und den mehrfarbigen Indicatoren. Erstere werden als die einfachsten zunächst besprochen.

a) Einfarbige Indicatoren. Nehmen wir wieder an, daß der Indicator eine Säure von der Formel HJ ist, so folgt aus der Gleichung (68):

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]}$$

$$[J'] = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} \times [HJ] \quad \ldots \ldots \quad (75)$$

Hierin bedeutet [J′] den Gehalt an der gefärbten und [HJ] den der ungefärbten Form. Nehmen wir nun eine bestimmte

Lösung, deren [H˙] durch ein bestimmtes Puffergemisch festgelegt ist, dann ist in der Gleichung (75) $\frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]}$ eine Konstante, welche wir K′ nennen; es wird dann:

$$[J'] = K' \quad [HJ] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (76)$$

Hieraus wird deutlich, daß die Menge der gefärbten Form proportional der Konzentration des nicht dissoziierten Indicators ist. Wenn nun [HJ] größer wird, so wird die Färbung bei gleichbleibender Wasserstoffionenkonzentration auch in gleichem Verhältnis stärker. Da aber die meisten Indicatoren nur sehr wenig löslich sind, so nähert sich [HJ] sehr schnell dem Sättigungszustand, so daß die Farbe nur bis zu einem gewissen Grade zunehmen kann. Hat der Indicator die Löslichkeit O, dann ist bei einer bestimmten [H˙] die größtmögliche Farbenstärke [J′] gegeben durch:

$$[J'] = O \quad K' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (77)$$

in Worten ausgedrückt heißt es, daß beim Zusatz eines einfarbigen Indicators zu einem bestimmten Puffergemisch die Farbintensität anfangs zunimmt bis zu einem Höchstwert, bei dem die Lösung mit dem Indicator gesättigt ist. Andererseits ist auch ein gewisser Mindestwert des Indicators erforderlich, damit die Sichtbarkeitsgrenze der gefärbten Form erreicht wird, es muß also eine gewisse Menge der gefärbten Form vorhanden sein, damit sie wahrgenommen werden kann. Diese erforderliche Menge ist nicht ein für allemal anzugeben, da sie außer von der persönlichen Beobachtungsgabe besonders von der Schichtdicke der Flüssigkeit abhängt. Ist nun bestimmt, welche Menge der gefärbten Form mindestens vorhanden sein muß, um wahrnehmbar zu sein, und ist dieser Mindestwert J'_{min}, so ist:

$$[J'_{min}] = [HJ_{min}] \quad K' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (78)$$

Bei einer gegebenen Wasserstoffionenkonzentration schwankt die Menge von [J′], d. h. der Farbgrad zwischen $[HJ_{min}] \times K'$ und $O \times K'$. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß diese Betrachtung für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von sehr großer Bedeutung ist. Wir werden weiterhin nochmals auf diesen Punkt zurückkommen (Kap. 4).

Aber bei einfarbigen Indicatoren hat die Konzentration des Indicators auch Einfluß auf die Größe seines Umschlagsgebietes. Bei der Annahme, daß wir zwei einfarbige Indicatoren benutzen,

deren gefärbte Form gleich deutlich wahrnehmbar ist [also J_{min} gleich groß] und deren Dissoziationskonstante auch gleich groß sind, während immer die zur Sättigung der Lösung erforderliche Menge angewandt wird (also [HJ] = [O]), dann folgt aus den Gleichungen (75) bis (78), daß der Anfang des Umschlagsgebietes liegt bei einer Wasserstoffionenkonzentration:

$$[H^{\cdot}] = \frac{O}{[J'_{min}]} \times K_{HJ} \, . \quad \ldots \ldots \quad (79)$$

Wenn nun die Löslichkeit des einen Indicators 100 mal so groß ist wie die des anderen, so wird bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration die Konzentration der gefärbten Form des ersten Indicators 100 mal so groß sein als der entsprechende Wert des zweiten. Mit anderen Worten: der Anfang des Umschlagsgebietes des ersten Indicators wird bei einer Wasserstoffionenkonzentration liegen, die ein Hundertstel so groß ist als die, bei der der zweite Indicator umzuschlagen beginnt, wenn man nämlich mit gesättigter Indicatorlösung arbeitet. Das p_H des Umschlagsbeginns des ersten Indicators wird also um 2 kleiner sein als der unter Anwendung des anderen Indicators gefundene Wert. Obgleich also die beiden Indicatoren gleiche Dissoziationskonstante haben, so ist doch das Umschlagsgebiet des leichter löslichen Indicators bedeutend ausgebreiteter.

Der Endpunkt des Umschlagsgebietes wird von dem leichter löslichen Indicator praktisch nur eine Kleinigkeit früher erreicht werden als von dem minder leicht löslichen. Dieser Unterschied ist aber nicht von großer Bedeutung. Weil das Indicatorsalz leicht löslich ist, so werden wir am Ende des Farbumschlages doch nur schwierig wieder eine gesättigte Indicatorlösung erreichen, weil wir dann wegen der Salzbildung eine große Menge des Indicators zugeben müßten.

Bei der Annahme, daß das Ende des Umschlagsgebietes erreicht ist, wenn 91% des Indicators in alkalischer Form vorliegt, so liegt das Umschlagsgebiet eines Indicators in gesättigter Lösung zwischen den Wasserstoffionenkonzentrationen:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[O]}{[J'_{min}]} \times K_{HJ} \quad \text{und} \quad [H^{\cdot}] = \frac{9}{91} \times K_{HJ} = \frac{1}{10} K_{HJ}$$

oder zwischen

$$p_H = p_{HJ} + \log \frac{[J'_{min}]}{O} \quad \text{und} \quad p_H = p_{HJ} + 1 \, .$$

Aus der nachstehenden Untersuchung ist ersichtlich, daß diese Betrachtungen von praktischer Bedeutung sind. Es wurde schon erwähnt, daß die Löslichkeit von Phenolphthalein ziemlich viel größer ist als die von Thymolphthalein, so daß also die Größe des Umschlagsgebietes von Phenolphthalein auch viel größer ist als die des Thymolphthaleins. Weiterhin ist wieder die Löslichkeit des p-Nitrophenols noch viel größer als die des Phenolphthaleins, so daß also das p-Nitrophenol ein sehr großes Umschlagsgebiet hat.

Phenolphthalein. Ein Handelspräparat wurde nach der Vorschrift von McCoy (17) mit Methylalkohol gereinigt. Mit 70proz. Alkohol wurde dann eine 1promill. Lösung angefertigt. Von dieser ließ ich aus einer Bürette verschiedene Mengen in ein Maßkölbchen mit Wasser tropfen, das dann auf 50 ccm aufgefüllt wurde. Die so erhaltenen Lösungen wurden in Nesslers Colorimetergläser gegossen und gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet, um festzustellen, bei welcher Konzentration die Opalescenz der Flüssigkeit gerade noch zu beobachten war. Durch mehrfache Wiederholung des Versuches wurde gefunden, daß der Grenzwert bei 4 ccm der 1promill. Lösung in 50 ccm Gesamtvolumen lag; hier war die Opalescenz gerade noch sichtbar. Die Genauigkeit dieser Untersuchungsart beträgt aber nur etwa 10 bis 15%. Die Löslichkeit beträgt nach obenstehendem Versuch etwa 8 ccm 1proz. Lösung in 1000 ccm, das entspricht etwa $^1/_{1000}$ molar, während McCoy eine Löslichkeit von nur $^1/_{12000}$ molar gefunden hatte.

Weiterhin versuchte ich festzustellen, welche kleinste Konzentration der roten Form $[J'_{min}]$ in Nesslerschen Colorimetergläsern mit einer Schichtdicke von 8 cm gegen einen weißen Hintergrund noch durch eine Rotfärbung zu erkennen war. Von der erwähnten 1promill. Lösung wurden verschiedene Verdünnungen gemacht. Zu je 50 ccm gab ich 1 ccm 4n-Natronlauge und beobachtete nun, bei welcher Konzentration eine schwache Rotfärbung gerade erkennbar wurde. Bei einer Indicator-Konzentration von 2×10^{-6} molar war die Rotfärbung gerade noch zu sehen, bei einem Gehalt von 1×10^{-6} war sie zweifelhaft. Bei den von mir gewählten Bedingungen können wir also annehmen, daß $[J'_{min}]$ gleich 2×10^{-6} molar ist. Bei den gewöhnlichen Titrationen ist dieser Wert natürlich größer, da dann ungünstigere Wahrnehmungsbedingungen vorliegen.

Weiter wurde untersucht, bei welchem Gehalt an der gefärbten Form eine weitere Zugabe in den NESSLERschen Colorimetergläsern keine für unser Auge deutlich bemerkbare Veränderung zu beobachten war. Dies war der Fall, wenn 5—6 ccm einer 1 promill. Lösung zu 50 ccm zugegeben waren und bei anderen Versuchen 1,5 ccm 0,5 promill. Verdünnung.

Hieraus folgt, daß der Beginn des Umschlagsgebietes einer gesättigten Phenolphthaleinlösung liegt bei:

$$[H^{\cdot}] = \frac{O}{[J'_{min}]} \times K_{HJ} ,$$

$$O = \tfrac{1}{1000} = 2{,}5 \times 10^{-4} \text{ molar} ,$$

$$[J'_{min}] = 2 \times 10^{-6} \text{ molar}$$

und bei der Zugrundelegung von $p_{HJ} = 9{,}7$ ist:

$$p_H = 9{,}7 + \log \frac{2 \times 10^{-6}}{2{,}5 \times 10^{-4}} = 7{,}6 .$$

In der Tat zeigte ein mit Phenolphthalein gesättigtes Borsäure-Boraxgemisch die Sichtbarwerdung der rosa Farbe bei $p_H = 7{,}8$.

Wenn also McCOY angibt, daß die Rotfärbung von Phenolphthalein erst bei $[H^{\cdot}] = 10^{-8}$ sichtbar ist, so müßte er auch angeben, welche Konzentration des Indicators er anwandte.

Der Endpunkt des Gebietes liegt aber in unserem Falle bei einem p_H, das kleiner als 10,0 ist, und zwar bei der Anwendung einer gesättigten Phenolphthaleinlösung bei $p_H = 9{,}4$. Dies rührt daher, daß p_{HJ} hier keine Konstante ist.

Thymolphthalein. Die Untersuchung wurde in genau der gleichen Weise vorgenommen, so daß es genügen dürfte, wenn ich hier nur die Ergebnisse anführe, ohne nochmals auf Einzelheiten einzugehen.

Die Löslichkeit ist viel geringer als vom Phenolphthalein, da eine Trübung bereits bei der Gegenwart von 12,5 ccm einer 0,1 proz. Lösung im Liter eintrat, d. h. bei $1{,}25 \times 10^{-6}$ g im Liter.

Weiter ist:

$$[J'_{min}] = 1 \times 10^{-6} \text{ g im Liter.}$$

Beginn des Umschlagsgebietes bei:

$$p_H = p_{HJ} + \log \frac{1 \times 10^{-6}}{1{,}25 \times 10^{-6}} .$$

Der Anfang des Umschlagsgebietes liegt also bei einem p_H, das etwa dem p_{HJ} größengleich ist. Das Umschlagsgebiet von Thymolphthalein liegt nach SÖRENSEN zwischen $p_H = 9{,}3$ und 10,5. Ich fand den Anfang bei $p_H = 9{,}2$. Auch aus anderen Versuchen fand ich, daß der Wert für p_{HJ} nicht $\frac{9{,}3 + 10{,}5}{2} = 9{,}9$, sondern nur gleich 9,2 ist.

Hieraus ist ersichtlich, daß wir nicht immer aus der Kurve (vgl. S. 41) direkt p_{HJ} ablesen können für den Punkt, bei dem 50% des Indicators in die alkalische Form übergegangen sind (vgl. ROSENSTEIN, 1912). Da aber dieser Punkt eine besondere Bedeutung hat, nennen wir diesen p_H besser den Indicatorexponenten p_I.

Paranitrophenol. Hier spielt ganz besonders die Löslichkeit eine große Rolle für den Umschlag. Aus einem Präparat mit dem Schmelzpunkt 112—113° wurde eine 1 proz. Lösung angefertigt, von der weiter verschiedene Verdünnungen bereitet wurden. Bei der Beobachtung der Gelbfärbung in NESSLERschen Colorimetergläsern zeigte sich:

$$[J'_{min}] = 10^{-7} \text{ molar}.$$

$[J'_{max}]$ ist natürlich viel schwieriger zu bestimmen. Bei geringen Konzentrationen von p-Nitrophenol ist die alkalische Färbung grüngelb, bei größeren Gehalten aber goldgelb. Gab man zu 50 ccm einer sehr verdünnten Alkalilösung 1 ccm 1 proz. p-Nitrophenol, so ergab eine weitere Zufügung des Indicators fast keinen wahrnehmbaren Farbunterschied. $[J'_{max}]$ ist also etwa 2×10^{-4} g im Liter. Aus den Untersuchungen von SÖRENSEN (vgl. die Tabelle S. 42) ergab sich, daß das Umschlagsgebiet von p-Nitrophenol zwischen $p_H = 5{,}0$ und 7,0 liegt. Daraus leitet sich die Dissoziationskonstante von p-Nitrophenol mit einem Wert von 10^{-6} ab.

Da nun das p-Nitrophenol einen ziemlich gut löslichen Indicator bildet, ist zu erwarten, daß er bereits bei einem viel geringeren p_H imstande ist, der Flüssigkeit eine Gelbfärbung zu erteilen, wenn man viel Indicator verwendet. Dieses zeigt sich aus den folgenden Proben mit 0,1 n-Essigsäure, welche Lösung ein p_H von 2,87 hat.

10 ccm und 1 ccm 1 proz. p-Nitrophenol geringe bläuliche Färbung;
10 „ „ 2 „ 1 „ „ nur geringe gelbbläuliche Färbung;
10 „ „ 3 „ 1 „ „ deutliche Gelbfärbung.

Mit $^{1}/_{15}$ molarer NaH_2PO_4.

Zu 10 ccm einer wässerigen Lösung wurde so viel 0,1 proz. p-Nitrophenol gegeben, daß eine geringe Gelbfärbung sichtbar war.

Nach der Zugabe von 1,7—1,8 ccm war die Färbung äußerst schwach, bei Gegenwart von 2,0 ccm deutlich erkennbar. Der Versuch wurde mit 1 proz. Lösung wiederholt. Nach Zugabe von

0,14 ccm 1 proz. Lösung war nichts zu sehen,
0,18 „ „ „ schwache gelbe Schattierung,
0,20 „ „ „ ziemlich deutlich.

Hieraus ist zu entnehmen, daß p-Nitrophenol bereits bei einem p_H = etwa 3,0 (also etwa in 0,1 n-Essigsäure) zu umschlagen anfangen kann, wenn nur eine genügende Menge des Indicators anwesend ist.

Weiter können wir aus diesen Versuchen die Dissoziationskonstante des p-Nitrophenols annähernd berechnen. Wenn wir zugrunde legen, daß in der 0,1 n-Essigsäurelösung eine schwache Gelbfärbung eintritt, wenn 2 ccm 1 proz. Lösung auf je 10 ccm angewandt werden und daß dann $[J'_{min}]$ etwa gleich 10^{-7} molar ist, so finden wir[1]):

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{139 \times 10^{-7}}{2} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} = \frac{K_{HJ}}{10^{-3}},$$

$$K_{HJ} = \text{etwa } 7 \times 10^{-9}.$$

Auch hieraus sehen wir, daß wir für die Dissoziationskonstante von p-Nitrophenol einen falschen Wert finden, wenn wir in der Tabelle von SÖRENSEN die Werte von p_{HJ} und p_H für die Mitte des Umschlagsgebietes einander gleich setzen (vgl. auch Kap. IV, S. 135).

Es bedarf keiner weiteren Betonung, daß diese Ableitungen und Betrachtungen von größter Bedeutung für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration sind. Die Konzentrationsfehler können am beträchtlichsten bei der Verwendung von p-Nitrophenol als Indicator werden, weniger bei Phenolphthalein und am geringsten bei der Verwendung des so schwer löslichen Thymolphthaleins.

b) Zweifarbige Indicatoren. Hier ist der Einfluß der Konzentration auf das Umschlagsgebiet viel verwickelter als im

[1]) Das Molargewicht von p-Nitrophenol beträgt 139.

ersten Falle. Zunächst ist zu bemerken, daß auch hier die beic Äste der Umsetzungskurve (Abb. 11, S. 41) meist nicht symmetris zueinander sind, da die Empfindlichkeit, mit der die saure Fo neben der alkalischen auffindbar ist, meist eine andere als umgekehrten Falle ist. Es hat beispielsweise die rote, saure Fo des Dimethylgelbs eine viel stärkere Farbintensität als die glei konzentrierte alkalische Form, so daß also die erstere schon viel geringeren Konzentrationen neben der anderen bemerkl ist als im umgekehrten Falle. Hierauf werden wir noch a führlicher zu sprechen kommen.

Eine weitere Schwierigkeit tritt auf, wenn die eine der beic Indicatorformen schwer löslich ist. Hierauf ist bei der colc metrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration l sonders zu achten.

Als Beispiel wählen wir zunächst eine Type der Azofarbstol und zwar Dimethylaminoazobenzol (Dimethylgelb).

Das Dimethylgelb ist eine schwache Base, mit p_{BOH} = die sehr schwer löslich ist und eine gelbe Färbung aufweist. I rotgefärbte Salz hingegen löst sich besser in Wasser. In (Gleichung (74) ist

$$\frac{[JOH]}{[J^\cdot]} = \frac{[H^\cdot]}{K'} \quad \dots\dots\dots \quad (\text{'}$$

$[J_{OH}]$ ist die Konzentration der gelben Form, $[J^\cdot]$ der Geh der roten Form. Zu einer jeden gegebenen Wasserstoffion konzentration gehört also ein bestimmtes Verhältnis zwisch der gelben und der roten Form. Geben wir nun zu einer gegeben Lösung eine zunehmende Menge des Indicators, so wird die Grö von $[J_{OH}]$ und von $[J^\cdot]$ steigen, und zwar im gleichen Verhältn bis die Lösung mit $[J_{OH}]$ gesättigt ist. Von diesem Augenbli an bleibt $[J_{OH}]$ konstant und damit auch $[J^\cdot]$. Der Übersch des Indicators bleibt in der Lösung in kolloidaler Form, die (gleiche gelbe Färbung besitzt wie die alkalische Form. In ei solchen Lösung läßt also die Indicatorfarbe eine stärker alkalisc Reaktion vermuten, als tatsächlich vorliegt.

Aus diesen Gründen ist es richtiger, das in sauren und all lischen Lösungen leicht lösliche Methylorange als das nur wei wasserlösliche Dimethylgelb bei colorimetrischen Bestimmung zu gebrauchen.

Dimethylgelb oder Dimethylamidoazobenzol. Ein durch mehrfaches Auskochen mit jeweils frischen Wassermengen gereinigtes Präparat wurde zur Bereitung gesättigter Lösungen benützt.

1. Ein Teil wurde mit Wasser gut geschüttelt.

2. Ein anderer Teil wurde mit Wasser aufgekocht und einige Tage zur Seite gestellt.

3. Endlich wurde eine alkoholische Lösung zum Wasser gegeben und auch einige Tage sich selbst überlassen. In allen drei Fällen wurde die klare Lösung vorsichtig abgehebert und in NESSLERschen Colorimetergläsern mit Dimethylgelblösungen bekannter Konzentrationen verglichen. Es zeigte sich übereinstimmend, daß die Löslichkeit des Dimethylgelbs etwa 0,5 mg im Liter beträgt. Will man also in 10 ccm Flüssigkeit eine colorimetrische Bestimmung von [H˙] mit Benützung einer 1 promill. alkoholischen Dimethylgelblösung ausführen, so darf man, um keine Schwierigkeiten zu bekommen, nicht mehr als 0,05 ccm, also etwa einen Tropfen, benützen.

Die Empfindlichkeit des Nachweises der beiden Formen nebeneinander wird im nächsten Kapitel erörtert.

6. Einfluß der Temperatur auf das Umschlagsgebiet der Indicatoren. SCHOORL (16) hat bereits auf den Einfluß der Wärme auf die Indicatoren hingewiesen. Er hatte gefunden, daß durch ein Sieden die Färbung der alkaliempfindlichen Indicatoren nach der basischen Seite, die der säureempfindlichen Indicatoren nach der sauren Seite verschoben wurde. Zur Erklärung wies er auf die zunehmende Dissoziationskonstante des Wassers. Diese Deutung ist nach dem Besprochenen auch einleuchtend.

Die Färbung eines sauren Indicators mit saurem Charakter wird durch die Gleichung:

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (69)$$

beherrscht.

Wenn nun ein säureempfindlicher Indicator bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-10} umzuschlagen beginnt, so entspricht diese bei gewöhnlicher Temperatur einer Hydroxylionenkonzentration von etwa 10^{-4}. Bei einer Erwärmung wird nun [OH′], die bereits $^1/_{10000}$n war, durch die wachsende Dissoziation des Wassers kaum geändert und wird also in der Größen-

ordnung 10^{-4} bleiben. Da aber die Dissoziationskonstante des Wassers bei 100° etwa 100 mal so groß wie bei 18° ist, wird auch die Wasserstoffionenkonzentration bei 100° 100 mal so groß sein, weil $[H^{\cdot}] = \frac{K_{H_2O}}{[OH']}$. Die Dissoziationskonstante der verschiedenen Säuren und Basen ändert sich mit der Temperatur meist nur wenig. Unter der Annahme, daß sie für die Indicatoren konstant bleibt, ergibt sich aus der Gleichung (69), daß: $\frac{[J']}{[HJ]}$ bei 100° 100 mal kleiner als bei 18° geworden ist, weil $[H^{\cdot}]$ 100 mal größer geworden ist. Es ist dann zuwenig von der alkalischen Form anwesend, um einen Farbumschlag zu beobachten. Man muß also bei der Siedehitze erst so viel Lauge zusetzen, daß $[H^{\cdot}]$ wieder 100 mal kleiner wird und dem Betrag bei Zimmertemperatur sich wieder nähert. Dies bedingt aber wiederum eine starke Steigerung der Hydroxylionenkonzentration, so daß also bei 100° das Verhältnis $\frac{[OH']}{[H^{\cdot}]}$ für den Anfangspunkt des Umschlagsgebietes viel größer ist als bei Zimmertemperatur.

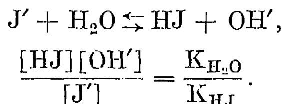
Fassen wir nun einen basischen Indicator ins Auge, so ist nach den Gleichungen (73) und (74):

$$\frac{[JOH]}{[J^{\cdot}]} = \frac{K'}{[H^{\cdot}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{JOH}} \cdot \frac{1}{[H^{\cdot}]}.$$

Liegt nun der Beginn des Umschlagens eines solchen Indicators bei Zimmertemperatur bei einem $[H^{\cdot}] = 10^{-4}$, d. h. $^1/_{10000}$ n, dann wird diese $[H^{\cdot}]$ beim Sieden durch die wachsende Dissoziation des Wassers praktisch nicht verändert. Dagegen nimmt K_{H_2O} 100 mal zu, während wir annehmen, daß K_{JOH} unverändert bleibt. Das zweite Glied der abgeleiteten Gleichung (73) und (74) wird also 100 mal größer. Der Indicator wird also erst anfangen umzuschlagen, wenn so viel Säure zugegeben ist, daß $[H^{\cdot}]$ 100 mal so groß geworden ist. Der Anfang des Umschlagsgebietes liegt also bei erhöhter Temperatur bei einem viel kleineren p_H, aber bei dem gleichen p_{OH}.

Auch aus der Betrachtung der Hydrolyse folgt, daß die sauren Indicatoren bei der Erwärmung ihre Farbe nach der sauren Seite verändern und entsprechend umgekehrt. Ist BJ ein Indicator-

salz, dann wird die Hydrolyse in wässeriger Lösung durch die Gleichung dargestellt:



$$J' + H_2O \leftrightarrows HJ + OH',$$

$$\frac{[HJ][OH']}{[J']} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HJ}}.$$

Wird nun beim Kochen K_{H_2O} 100 mal größer[1]) und bleibt K_{HJ} ungeändert, so wird auch $\frac{[HJ]}{[J']}$ 100 mal größer werden, da der Rest unverändert bleibt. Es entsteht also ein hundertfach größerer Betrag der sauren Form.

In den folgenden Versuchen sollte gezeigt werden, ob sich wirklich bei den säureempfindlichen Indicatoren das Umschlagsgebiet etwa um 2 in der p_{OH}-Achse und bei alkaliempfindlichen Formen um 2 Einheiten in der p_H-Achse verschiebt. Wenn dieses der Fall ist, so ist es ein Beweis, daß die Dissoziationskonstanten der Indicatoren bei einer Erwärmung sich nicht ändern.

Nitramin: Dieser Indicator ändert seine Empfindlichkeit für Lauge also für Hydroxylionen bei höherer Temperatur nicht. Hieraus ergibt sich, daß das Nitramin sich als ein basischer Indicator verhält.

Thymolphthalein: In einem viel gebrauchten, gut ausgedämpften Erlenmeyerkolben aus Jenaerglas wurden 250 ccm destilliertes Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen 1 promill. Thymolphthaleinlösung bei Siedehitze mit 0,1 n-NaOH auf eine schwache blaue Färbung eingestellt. Erforderlich waren 0,7—0,8 ccm 0,1 n-NaOH. Der Versuch wurde viermal wiederholt. Die Farbtönung war nach der Zugabe von 5 ccm 0,1 n-Lauge maximal. Der Indicator beginnt also umzuschlagen bei Gegenwart von 3 ccm 0,1 n-Lauge im Liter, also bei $[OH'] = 3 \times 10^{-4}$ und $p_{OH} = 3{,}53$. Da nun p_{H_2O} bei 100° gleich 12,2 ist, beginnt der Indicator also bei p_H $12{,}2 - 3{,}53 = 8{,}67$ umzuschlagen.

Der Indicator ist völlig umgeschlagen bei $[OH'] = 2 \times 10^{-3}$ und $p_{OH} = 2{,}70$, d. h. bei $p_H = 9{,}50$.

[1]) Nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER: Ann. d. Physik (4) Bd. 28, S. 512. 1909 ist p_{H_2O} bei 100° gleich 12,24; nach LORENZ und BÖHI: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 66, S. 733. 1909 ist dieser Wert 12,13. Als Mittelwert für p_{H_2O} bei 100° können wir also 12,2 annehmen.

Der Indicator schlägt also bei 100° bei einem viel größeren Verhältnis von $OH^{\cdot} : H^{\cdot}$ um als bei 18°. Hierauf hat bereits, wie gesagt, SCHOORL hingewiesen.

Auffallend ist, daß der Indicator bei 100° bei einem kleineren p_H umzuschlagen beginnt als bei Zimmertemperatur. Dieses beweist noch nicht eine Vergrößerung der Dissoziationskonstante des Thymolphthaleins, sondern kann auch in der bei erhöhter Temperatur größeren Löslichkeit des Indicators begründet sein. Wie bereits klargelegt, spielt gerade bei dem Thymolphthalein die Löslichkeit eine besonders wichtige Rolle für das Umschlagsgebiet. Es war sichtbar, daß die zugefügten 10 Tropfen der 0,1 proz. Thymolphthaleinlösung bei Zimmertemperatur sich nicht lösten, wohl aber bei Siedehitze. Es ist also wahrscheinlich, daß die Tatsache, daß das Thymolphthalein bei 100° bei einem kleineren p_H als bei Zimmertemperatur umzuschlagen beginnt, teilweise der leichteren Löslichkeit, also der größeren Konzentration, bei höheren Temperaturen zuzuschreiben ist.

Phenolphthalein: Die Versuche wurden entsprechend angestellt. Bei Anwesenheit von 5 Tropfen 1 proz. Phenolphthaleinlösung zu 250 ccm kochenden Wassers trat eine schwache Rosafärbung, nach dem Zusatz von 0,20 bzw. 0,21 ccm 0,1 n-NaOH auf. Dann ist $[OH'] = 8 \times 10^{-5}$, p_{OH} 4,1 und p_H 8,1.

Die Farbenstärke hatte nach dem Zusatz von 1,5 ccm 0,1 n-NaOH zu 250 ccm ihren größten Wert erreicht. p_{OH} = 3,21 und p_H etwa 9,0.

Der Umschlag des Indicators beginnt also bei ziemlich dem gleichen Wert von p_H wie bei Zimmertemperatur, aber bei einem viel kleineren p_{OH}. Dieses Ergebnis wurde durch das Aufkochen einer 0,2 n-Natriumacetatlösung (Präparat KAHLBAUM) mit Phenolphthaleinzusatz nachgeprüft. Bei Zimmertemperatur reagiert eine solche Lösung sehr schwach alkalisch auf den Indicator. Wie bereits erwähnt, ändert sich die Dissoziationskonstante der Essigsäure nach den Ergebnissen von NOYES (18) bei der Erwärmung nur ziemlich wenig. (K_{HAc} bei 18° $18,2 \times 10^{-6}$, und bei 100° $11,1 \times 10^{-6}$.) Die Abnahme der Dissoziationskonstante ist also sehr gering und wird hierdurch nur eine geringe Zunahme des Hydrolysierungsgrades bedingen. K_{H_2O} wird aber hundertmal größer, so daß die Hydrolyse hierdurch stark zunimmt und p_{OH} um eine gute Einheit abnehmen und p_H nur sehr

wenig abnehmen wird. Wenn diese Betrachtungen das Richtige treffen, so darf die Färbung der kochenden Lösung nur wenig stärker basisch sein als bei 18°.

Dies war in der Tat der Fall. Die Lösung wurde beim Kochen etwas deutlicher rosa. Daß diese Erscheinung nicht auf einer Aufnahme von Alkalien aus dem Glase oder auf einer Abspaltung und Verdampfung von Essigsäure beruhte, zeigte sich bei der Wiederabkühlung der Lösung. (Auffallend war aber, daß die zuerst schwach rosagefärbte Lösung nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen farblos wurde, auch wenn die zutretende Luft durch eine Natronkalkvorlage streichen mußte. Es ist bisher noch nicht gelungen, diese Erscheinung, welche Lösungen verschiedener Präparate zeigten, aufzuklären.)

Thymolblau: 250 ccm Wasser nahmen bei 100° 2,5 ccm 0,01 n-NaOH, bevor die gelbe Flüssigkeit einen Stich ins Grüne zeigte: $[OH'] = 10^{-4}$, $p_{OH} = 4,0$ und $p_H = 8,2$. Der Indicator verhält sich also fast genau wie Phenolphthalein. Größte Farbstärke nach Zusatz von etwa 1,5 ccm 0,1 n-NaOH, $p_{OH} = 3,2$, $p_H = 9,0$.

Kresolrot: 250 ccm Wasser nahmen 0,6 ccm 0,01 n-NaOH, bevor eine schwache Rosafärbung zu sehen war: $[OH'] = 2,4 \times 10^{-5}$, $p_{OH} = 4,6$, $p_H = 7,6$. Bei Zimmertemperatur fängt der Indicator an umzuschlagen bei $p_H = 7,2$.

Phenolrot: 250 ccm Wasser nahmen 0,35 ccm 0,01 n-NaOH bei 100°, bevor eine schwache Rosafärbung wahrnehmbar war: $[OH'] = 1,2 \times 10^{-5}$, $p_{OH} = 4,9$ und $p_H = 7,3$. Bei Zimmertemperatur liegt der Anfang des Umwandlungsgebietes bei $p_H = 6,8$.

Aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Dissoziationskonstante der Phthaleine und Sulfonphthaleine durch das Kochen wenig verändert wird.

Methylrot: Die Farbe dieses Indicators verändert sich beim Kochen seiner Lösungen nur wenig nach der alkalischen Seite hin. Das Methylrot reagiert nämlich sowohl wie eine schwache Säure als auch wie eine schwache Base, so daß beim Kochen sowohl die Hydrolyse des von der Säure gebildeten Salzes wie auch des Salzes der Base zunimmt. Da aber die Dissoziationskonstante des basischen Teils viel kleiner als die des sauren Teiles ist und die Lösung von Methylrot mit einer Zwischenfarbe viel

von dem Salz der Säure neben ungespaltenem Methylrot enthält, wird die Färbung beim Sieden etwas nach der alkalischen Seite hin verschoben. Dies war auch aus den folgenden Versuchen ersichtlich.

Eine sehr verdünnte Lösung von Essigsäure in ausgekochtem Wasser wurde mit ein wenig Methylrot versetzt und in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde erwärmt und mit der kaltgelassenen Probe verglichen. Es zeigte sich, daß durch das Erwärmen die Schattierungen alkalischer geworden war. Analoge Versuche wurden mit Borsäurelösungen angestellt, die ein weniger deutliches Bild von der Farbenverschiebung gaben, und mit sehr verdünnten Salzsäurelösungen, welche die gleichen Erscheinungen wie die Essigsäure zeigten.

Zur weiteren Bestätigung wurde die Farbenänderung von Methylrot in kochender Ammoniumchloridlösung beobachtet. Nach den Angaben von NOYES (8) (vgl. Kapitel 1) ändert sich nämlich die Dissoziationskonstante von Ammoniak nicht beim Erwärmen. Da nun K_{H_2O} 100 mal größer wird, muß p_H beim Kochen eher kleiner werden und die Färbung der Lösung muß nach der sauren Seite hin verschoben werden. Dieses wurde auch durch den Versuch bestätigt: Eine mit wenigen Tropfen Methylrot versetzte 0,2 n-Ammoniumchloridlösung hatte eine Zwischenfarbe ($p_H = 5{,}1$). Beim Kochen wurde die Färbung röter, jedoch noch nicht so stark wie die Färbung von Methylrot bei $p_H = 4{,}2$. Nach der Abkühlung ging p_H auf den Anfangswert zurück.

Aus diesen verschiedenen Versuchen ist übereinstimmend zu folgern, daß das Umschlagsgebiet des Methylrots, ausgedrückt in Werten für p_H, bei Siedetemperatur und bei Zimmerwärme fast vollkommen unverändert bleibt.

p-Nitrophenol: Auch hier verschiebt sich die Farbtönung der Lösung beim Kochen nur wenig nach der basischen Seite. Dieses entspricht aber nicht den Erwartungen von dem Verhalten eines sauren Indicators, wenn man nicht annimmt, daß die Dissoziationskonstante des Indicators durch die Temperatursteigerung vergrößert wird. Dieses ist in der Tat der Fall.

HANTZSCH hat bereits gefunden, daß die Färbung einer p-Nitrophenollösung in organischen Lösungsmitteln durch Erwärmen dunkler wird. Dies wird auch für wässerige Lösungen durch den folgenden Versuch bestätigt.

Eine stark alkalische Lösung, die so wenig p-Nitrophenol enthält, daß sie in der Kälte nur hellgelb erscheint, wird beim Erhitzen dunkler gelb, um bei der Abkühlung wieder auf die Anfangsfärbung zurückzugehen.

Die Farbänderung von p-Nitrophenol in wässeriger Lösung bei der Erwärmung ist auch durch den nachstehenden Versuch ersichtlich.

Eine durch p-Nitrophenol hellgelb gefärbte Borsäurelösung wurde durch Kochen grüngelb. Bei der Abkühlung trat die ursprüngliche Farbe wieder auf.

Aus all diesen Versuchen ist ersichtlich, daß das Umschlagsgebiet des p-Nitrophenols sich beim Kochen nur wenig verschiebt. Aus der Untersuchung von L. MICHAELIS und A. GYEMANT (6) kann man durch Extrapolation ableiten, daß die Konstante von p-Nitrophenol bei 100° etwa zehnmal größer ist als bei Zimmertemperatur.

Dimethylgelb: In einem Jenaer Kolben wurden 250 ccm destilliertes Wasser mit 5 Tropfen 2 promill. Dimethylgelblösung zum Sieden erhitzt und mit 0,1 n-Salzsäure titriert, bis im Vergleich zu einem blinden Versuch eine Farbänderung erkennbar war. Diese trat ein nach Zusatz von 0,8—0,9 ccm 0,1 n-HCl, entsprechend: $[H^{\cdot}] = 3{,}4 \times 10^{-4}$, $p_H = 3{,}47$ und $p_{OH} = 8{,}73$. Nach dem Zusatz von 12,5 ccm 0,1 n-HCl war die Farbe der Lösung völlig sauer geworden, entsprechend: $[H^{\cdot}] = 5 \times 10^{-3}$, $p_H = 2{,}30$, $p_{OH} = 9{,}90$.

Würde die Dissoziationskonstante des Dimethylgelbs beim Erwärmen unverändert bleiben, so würde dieser Indicator bei Siedehitze bei einem p_H umschlagen, der um zwei Einheiten kleiner als bei 18° ist, also bei einem p_H = ca. 2,0. Die Tatsache, daß der Umschlag bereits bei p_H 3,47 beginnt, deutet auf eine starke Zunahme der Dissoziationskonstante des Dimethylaminoazobenzols beim Kochen.

Methylorange: Dimethylaminoazobenzolsulfonsaures Natrium wurde in entsprechender Weise untersucht. Umschlagsbeginn nach Zugabe von 0,5—0,6 ccm 0,1 n-HCl: $[H^{\cdot}] = 2{,}2 \times 10^{-4}$, p_H 3,66 und p_{OH} 9,64. Auch hier nimmt die Dissoziationskonstante der Base beim Kochen zu [vgl. auch TIZARD (19)].

Thymolblau: 100 ccm Wasser nahmen 2,5 ccm 0,1 n-HCl, bevor die gelbe Flüssigkeit ein wenig rosagefärbt war: $[H^{\cdot}] = 2{,}5 \times 10^{-3}$, $p_H = 2{,}6$ und $p_{OH} = 9{,}6$. Der Indicator fängt bei 100°,

also etwa beim selben p_H, an umzuschlagen wie bei Zimmertemperatur ($p_H = 2,8$).

Tropäolin 00: 45 ccm Wasser mit 3 Tropfen 1 promill. Tropäolinlösung wurden aufgekocht und mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Umschlagsbeginn nach Zusatz von ca. 5 ccm 0,1 n-HCl: $[H^{\cdot}] = 10^{-2}$, $p_H = 2$ und $p_{OH} = 10,2$. Das Ende des Umschlagsgebietes ist hier schwierig zu beobachten.

Auch beim Tropäolin 00 nimmt die Dissoziationskonstante bei der Erwärmung zu, da der Anfang des Umschlags bei 18° bei $p_H = 3,1$ liegt.

Methylviolett: 250 ccm Wasser wurden nach dem Zusatz von Methylviolett aufgekocht und mit 0,5 n- bzw. 4 n-Salzsäure titriert. Beginn der Blaufärbung nach Zusatz von etwa 10 ccm 0,5 n-HCl bzw. von 0,4 ccm 4 n-HCl: $[H^{\cdot}] = 1,8$ bis 2×10^{-2}, $p_H = 1,70$ und p_{OH} 10,50. Das sehr schwer wahrnehmbare Ende des Umschlags wurde mit 4 n-Salzsäure bestimmt. Es scheint bei etwa 0,5 n-Lösung zu liegen, wo die Farbe gelb ist.

Aus all diesen Versuchen ist also ersichtlich, daß die Lage des Umschlagsgebiets der meisten Indicatoren beim Erwärmen stark geändert wird. Nur die Sulfophthaleine ändern ihre Empfindlichkeit für Wasserstoffionen fast nicht. In der nachstehenden Aufstellung sind die Werte nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Veränderung des Umschlagsgebietes der Indicatoren bei Erwärmung.

(p_{H_2O} bei 18° = 14,2, bei 100° 12,2.)

Indicatoren	18°		100°	
	p_H	p_{OH}	p_H	p_{OH}
Methylviolett	0,1— 3,2	14,1—11,0	0,5— 1,7	11,7—10,5
Thymolsulfophthalein .	1,2— 2,8	13,0—11,4	1,2— 2,6	11,0— 9,6
Tropäolin 00	1,3— 3,3	12,9—10,9	0,8— 2,2	11,2—10,0
Dimethylgelb	2,9— 4,0	11,3—10,2	2,3— 3,5	9,9— 8,7
Methylorange	3,1— 4,4	11,1— 9,8	2,5— 3,7	9,7— 8,5
Methylrot	4,2— 6,3	10,0— 7,9	4,0— 6,0	8,2— 6,2
p-Nitrophenol	5,0— 7,0	9,2— 7,2	5,0— 6,5	7,2— 5,7
Phenolsulfophthalein .	6,8— 8,4	7,4— 5,8	7,3— 8,3	4,9— 3,9
o-Kresolsulfophthalein.	7,2— 8,8	7,0— 5,4	7,6— 8,8	4,6— 3,4
Phenolphthalein . . .	8,3—10,0	5,9— 4,2	8,1— 9,0	4,1— 3,2
Thymolsulfophthalein .	8,0— 9,6	6,2— 4,6	8,2— 9,2	4,0— 3,0
Thymolphthalein . .	9,3—10,5	4,9— 3,7	8,7— 9,5	3,5— 2,7
Nitramin	11,0—12,5	3,2— 1,7	9,0—10,5	3,2— 1,7

7. Der Einfluß von Alkohol auf die Empfindlichkeit der Indicatoren. Über den Einfluß von anderen Lösungsmitteln auf die Empfindlichkeit der Farbenindicatoren ist zur Zeit fast nichts bekannt. Zwar haben verschiedene Autoren qualitative Versuche gemacht über die Richtung, nach welcher das Umwandlungsintervall von einigen Indicatoren durch Zusatz von Methyl- und Äthylalkohol geändert wird, jedoch fehlt eine quantitative Untersuchung. Wenn man die Übersicht, welche A. THIEL (23) in seinem Buche „Der Stand der Indicatorenfrage" hierüber gibt, liest, so erhält man den Eindruck, daß die ganze Sache noch sehr verworren ist. WADDELL (23) hat schon zur Entscheidung der Frage, ob die Indicatorentheorie von W. OSTWALD richtig ist, den Einfluß schwach ionisierender Lösungsmittel, nämlich von Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol auf die Farbe folgender Indicatoren untersucht: Fluorescein, Cyanin, p-Nitrophenol, Phenolphthalein, Methylorange, Corallin, Phenacetolin, Lacmoid und Curcumin. SCHOLZ (23) beschrieb auch einige qualitative Versuche, von denen folgender von Interesse ist: Wenn man zu einer schwach alkalischen wässerigen Phenolphthaleinlösung Alkohol hinzufügt, so verschwindet die Rosafärbung. Erwärmt man dann die so erhaltene Lösung, so wird sie wieder rosa gefärbt. COHN (23) bestätigte den Versuch von SCHOLTZ und nahm u. a. auch wahr, daß eine neutrale alkoholische Seifenlösung Phenolphthalein in der Kälte nicht färbt, jedoch wohl bei höherer Temperatur [vgl. auch BRAUN (23) und F. GOLDSCHMIDT (23), R. MEYER und O. SPENGLER (23), O. SCHMATOLLA (23)]. R. HIRSCH (23) fand, daß Methylalkohol eine etwa zehnmal stärkere Wirkung auf die Zurückdrängung der Farbe einer schwach alkalischen wässerigen Phenolphthaleinlösung ausübt als Äthylalkohol. MC COY (23) arbeitete mit einer $^{1}/_{20000}$ n-Barytlösung, welche die äquivalente Menge Phenolphthalein enthielt. Wenn er zu 100 ccm dieser Lösung 2 ccm Alkohol hinzufügte, wurde die Farbe auf die halbe Stärke zurückgebracht. 0,4 ccm Alkohol hatte nach ihm eine noch deutlich wahrnehmbare Wirkung. Wahrscheinlich kann man den Zahlen von MC COY nicht zuviel Wert beimessen, weil er bei der von ihm verwendeten großen Verdünnung wahrscheinlich eine Lösung von Bariumcarbonat und nicht von Baryt hatte. Der Alkohol übt nun auch einen merkbaren Einfluß aus auf den Hydrolysengrad des Carbonats.

Nach J. H. HILDEBRAND (23) übt Alkohol einen viel größeren Einfluß auf die Farbe des Phenolphthaleins aus als auf einige andere von ihm untersuchten Indicatoren. Seine hauptsächlichsten Ergebnisse sind in folgender Tabelle vereinigt:

Einfluß von Alkohol auf Indicatoren nach HILDEBRAND.

Indicator	% dissoziiert		Farbverminderung in %
	ohne Alkohol	mit 13proz. Alkohol	
Phenolphthalein	67	30	37
Lackmus	76	80	—4
Rosolsäure	57	57	0
p-Nitrophenol	80	81	—0

Zu bemerken ist, daß HILDEBRAND seine Versuche über den Einfluß von Alkohol auf Phenolphthalein mit einer verdünnten Ammoniaklösung ausführte und nicht in Rechnung zog, daß auch der Dissoziationsgrad von Ammoniak durch Alkohol herabgesetzt wird.

Eine wichtige Untersuchung über Titrationen in äthylalkoholischer Lösung ist neuerdings von E. R. BISHOP, E. B. KITTREDGE und J. H. HILDEBRAND (23) beschrieben. Sie bestimmten die Neutralisationskurve von verschiedenen Säuren und Basen in äthylalkoholischer Lösung mit Hilfe der Wasserstoffelektrode. Zudem beobachteten sie, zwischen welcher elektromotorischen Kraft der von ihnen benutzten Kette die Indicatoren ihr Umwandlungsgebiet hatten. Leider ist die Konstante der Wasserstoffelektrode in äthylalkoholischer Lösung noch nicht bekannt, so daß aus ihren Versuchen noch nicht das Umwandlungsgebiet ausgedrückt in p_H abgeleitet werden kann.

Weil also noch wenig quantitative Angaben über den Einfluß von Alkohol auf die Empfindlichkeit von Farbenindicatoren bekannt sind, so habe ich [KOLTHOFF (22)] eine ausgedehnte Untersuchung ausgeführt. Ich bemerke dazu, daß auch durch diese Arbeit noch bei weitem nicht genug Angaben bekannt sind und daß noch viele Versuche in verschiedenen Richtungen unternommen werden müssen. Doch sind viele Ergebnisse der letzteren Arbeit von praktischem und theoretischem Interesse, so daß sie unten mitgeteilt werden sollen. Die erste Reihe der Tabellen hat besonders praktische Bedeutung, weil man aus denselben die Empfindlichkeit der benutzten Indicatoren für Säure oder Lauge in Alkohollösung von verschiedener Konzentration ablesen kann.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß man in einem Becherglas zu einer bestimmten Menge der Wasser-Alkoholmischung den Indicator hinzusetzte und dann so lange Lauge oder Säure hinzufließen ließ, bis eine von der Wasserfärbung abweichende Farbe wahrnehmbar war. Der Alkoholgehalt ist in den Tabellen in Raumhundertteilen ausgedrückt.

Thymolphthalein.

Alkoholgehalt in %	Empfindlichkeit für Lauge
0	0,002 n
17	0,004 „
20	0,0065 „
48	0,012 „
80	0,025 „
96	0,032 „

Phenolphthalein.

Alkoholgehalt in %	Empfindlichkeit für Lauge
0	0,0002 n
17	0,0004 „
28	0,0008 „
48	0,0008 „
69	0,0013 „
80	0,0015 „
96	0,002 „

Aus diesen Tabellen ergibt sich deutlich, daß die Zahlen nur praktische Bedeutung haben, weil in Wirklichkeit die Empfindlichkeit von Thymolphthalein oder Phenolphthalein für Lauge viel größer ist, als oben angegeben ist. Die absolute Genauigkeit können wir jedoch nur mit Pufferlösungen bestimmen. Zu bemerken ist noch, daß Alkohol nicht nur die Intensität der Farbe des Phenolphthaleins ändert, sondern auch die Farbe selbst. In wässeriger alkalischer Lösung ist Phenolphthalein kirschrot, in verdünnten alkoholischen Lösungen mehr violett, in konzentriertem Alkohol bläulichviolett. Zudem ist die Farbstärke einer völlig alkalischen Phenolphthaleinlösung in Alkohol viel geringer als in Wasser.

Auch mit Methylalkohol statt Äthylalkohol sind Versuche ausgeführt worden. Es ergab sich, daß der Einfluß von Methylalkohol geringer ist als der von Weingeist, was auch zu erwarten war.

Von den halbempfindlichen Indicatoren, welche in Wasser ihr Umwandlungsgebiet in der Nähe von p_H 7 haben, kann man die Empfindlichkeit für Säure oder Lauge nicht auf die oben erwähnte Weise bestimmen, weil Spuren von Verunreinigungen im Wasser einen zu großen Einfluß auf das Ergebnis ausüben. Hier ist es notwendig, mit Puffermischungen zu arbeiten. Weil

die Wasserstoffexponenten derartiger Mischungen in alkoholischen Lösungen zur Zeit nicht bekannt sind, konnten die genauen Versuche noch nicht gemacht werden.

Doch haben die untenstehenden Versuche praktische Bedeutung weil man aus den Ergebnissen ableiten kann, welche Indicatoren in konzentriertem Alkohol einen scharfen Umschlag geben.

α-Naphtholphthalein: Umschlag in Wasser zwischen p_H 7,3 bis 8,7 (rosa nach blau). Zu 25 ccm neutralem Weingeist von 96% fügte ich 15 Tropfen 0,2 proz. α-Naphtholphthaleinlösung, sodann 0,01 n-Lauge und beurteilte die Farbe in NESSLERS Colorimetergläsern:

α-Naphtolphthalein in 96proz. Alkohol.

Zugesetzt ccm 0,01 n-Lauge	Farbe der Lösung
0	hellbraun
0,2	Umschlag nach gelb
0,4	rein gelb
0,4—0,7	strohgelb
0,8	gelbgrün
1,0	grün
viel Lauge	blau

Der zweibasische Charakter des α-Naphtholphthaleins erklärt sein eigenartiges Verhalten in alkoholischer Lösung.

Rosolsäure: Umschlag in Wasser zwischen p_H 6,9 bis 8,0 (gelb nach rot). In Alkohol von 96% und 99,7% ist der Indicator rein gelb. Nach Zusatz von 0,1 ccm 0,01 n-Natronlauge auf 50 ccm ist die Farbe rosarot. Bei Anwesenheit von 0,2 bis 0,3 ccm 0,01 n-Lauge auf 50 ccm ist die Farbstärke am größten. Der Umschlag in Alkohol ist also sehr scharf.

Phenolsulfophthalein: Umschlag in Wasser zwischen p_H 6,8 bis 8,0. Verhalten in Alkohol wie Rosolsäure.

Neutralrot: Umschlag in Wasser zwischen p_H 6,8 bis 8,0. In Alkohol von 99,7% ist der Indicator gelb (also alkalisch, im Gegensatz zu beiden vorigen Indicatoren). 25 ccm 99,7proz. Alkohols mit dem Indicator versetzt sind schon nach Zusatz von 0,1 ccm 0,01 n-Säure rosarot; bei Anwesenheit von 0,25 ccm 0,01 n-Säure ist die Intensität am höchsten. Der Umschlag in Alkohol ist also sehr scharf.

Azolitmin: Umwandlungsgebiet in Wasser zwischen $p_H = 5,0$ bis 8,0 (rot nach blau). In Alkohol von 99,7% und 96%

hat der Indicator seine Zwischenfarbe, nämlich violett. Übrigens bemerke ich, daß die Farbänderungen mit Säure oder Lauge nicht scharf sind. Azolitmin ist in alkoholischer Lösung also kein geeigneter Indicator.

Curcumin: Umschlagsgebiet in Wasser zwischen p_H 7,8 bis 8,2. In alkoholischer Lösung schlägt es ungefähr mit derselben Menge Lauge um wie in Wasser.

Lackmoid: Umschlagsgebiet in Wasser zwischen p_H 4,4 bis 6,4 (rot nach blau). In Alkohol von 99,7% und 96% hat es seine alkalische Farbe (blau). 25 ccm Alkohol von 96% mit 0,15 ccm 0,01 n-Säure färben den Indicator schon rosarot. Scharfer Umschlag.

Bromkresolpurpur: Umschlagsgebiet in Wasser zwischen p_H 5,2 bis 6,8 (gelb nach purpur). In Alkohol von 99,7% hat der Indicator eine grüngelbe Farbe. 25 ccm Alkohol mit 0,1 ccm 0,01 n-Salzsäure färbt den Indicator rein gelb; umgekehrt mit 0,1 ccm 0,01 n-Lauge blaugrün und mit 0,2 ccm 0,01 n-Lauge blau. Scharfer Umschlag.

p-Nitrophenol: Verhält sich in alkoholischer Lösung mit Lauge wie in Wasser.

Alizarinsulfosaures Natrium: Umschlagsgebiet in Wasser zwischen p_H 3,7 bis 5,2 (gelb nach violett). In Alkohol von 99,7% hat der Indicator eine braune Farbe. Mit Lauge wird die Farbe rotbraun, nicht violett wie in wässeriger Lösung.

Methylrot: Umschlagsgebiet in Wasser zwischen p_H 4,2 bis 6,3 (rot nach gelb). In Alkohol von 99,7% ist der Indicator rein gelb. Wenn man zu 10 ccm Alkohol 0,1 ccm 0,01 n-Salzsäure fügt, wird die Farbe orangegelb. Bei fortgesetztem Säurezusatz ändert die Farbe sich nur sehr langsam nach der roten Seite. Umschlag nicht scharf [bezüglich Einzelheiten vgl. KOLTHOFF (22)].

Von den sehr alkaliempfindlichen Indicatoren konnte die Empfindlichkeit für Säure auf dieselbe Weise festgestellt werden wie dieselbe für Lauge von den säureempfindlichen Indicatoren.

Alkoholgehalt in %	Empfindlichkeit für Salzsäure	
	Methylorange	Dimethylgelb
0	0,00002 n	0,00007 n
17	0,00006 ,,	0,00010 ,, (unscharf)
28	0,00014 ,,	0,00022 ,, ,,
48	0,00034 ,,	0,0008 ,, ,,
96	0,0024 ,,	0,006 ,, ,,

Alkoholgehalt in %	Empfindlichkeit für Salzsäure Tropäolin 00	Methylviolett
0	0,0009 n	0,002 n
17	0,0013 „	0,0027 „
28	0,0025 „	—
48	0,012 „ (unscharf)	0,03 „
69	0,026 „ „	—
96	0,012 „ „	0,08 „

Kongorot: Diese Säure gibt in alkoholischen Lösungen Verzögerungserscheinungen, weshalb sie als Indicator ungeeignet ist. Für Einzelheiten vgl. KOLTHOFF (22).

Mehr quantitativ habe ich die Änderung der Empfindlichkeit der Indicatoren durch Alkohol auf folgende Weise untersucht. In hohe schmale Bechergläschen wurden 25 ccm Leitfähigkeitswasser bzw. 25 ccm der zu untersuchenden Alkohollösung pipettiert. Zu beiden wurde dieselbe Menge Indicatorlösung gefügt und dann zum Wasser eine bekannte Menge Säure oder Lauge, bis eine deutliche Zwischenfarbe erhalten war. Dann wurde aus einer Bangschen Bürette so lange Säure oder Lauge zur alkoholischen Lösung gefügt, bis die Farbe in beiden Gläschen dieselbe war. Alle Versuche sind bei 11—12° ausgeführt.

In den Tabellen habe ich das Empfindlichkeitsverhältnis (E.V.) der Indicatoren in Wasser und in Alkohol angegeben. Ist dieses Verhältnis kleiner als 1, so wird der Indicator in alkoholischen Lösungen also empfindlicher für Lauge oder Base; ist es größer als 1, so wird der Indicator unempfindlicher als in Wasser. Hoffentlich können diese Versuche später mit Puffermischungen in alkoholischer Lösung wiederholt werden.

Säureempfindliche Indicatoren.

Vol.-% Alkohol der Lösung	E.V. = Empfindlichkeitsverhältnis für Nitramin	E.V. für Tropäolin 0
10	0,55	1,6
20	0,25	—
30	0,13	2,0
40	0,11	3,6
50	0,09	4,8
60	0,08	6,2
70	0,07	8,0
80	0,055	9.0
90	0,055	8,5
95,6	0,06	6,0
99,7	0,06	3,0

Folgende Tabellen gelten nur angenähert, weil die Versuche schwer ausführbar waren.

Vol.-% Alkohol	E.V. für Thymolphthalein	E.V. für Phenolphthalein	E.V. für Thymolblau	E.V. für Curcumin
10	1,3	1,15	—	—
20	2,0	—	2	0,5
30	4	1,5	—	—
39	9	2,7	5	0,3
46,5	18	7,5	—	—
51	24	—	—	0,27
59	—	25	7,5	—
68	70	100	—	0,3
78	125	380	13	—
87	200	1000	15	0,4
93,5	200	3000	24	0,4
99	200	3200	24	0,4

Alkaliempfindliche Indicatoren.

Vol.-% Alkohol	E.V. für Methylorange	E.V. Dimethylgelb	E.V. Tropäolin 00	E.V. Methylviolett
10	1,25	1,3	1,15	—
19,5	1,55	1,7	1,7	1,75
28,5	2,7	2,8	3,2	4,6
37	4,8	5,0	9	6,8
42	10	—	—	—
49	16	13,5	25	16
57	28,5	23	47	—
65	45	37	69	—
72	64	—	78	—
78	—	70	86	—
87	118	96	82	—
92	140	98	—	—
99,4	23	20	54	—

Vol.-% Alkohol	E.V. für Bromphenolblau	E.V. Thymolblau (in saurer Lösung)
10	0,87	1,0
20	0,62	0,95
30	0,45	0,85
40	0,42	0,70
50	0,42	0,64
60	0,17	0,57
70	0,10	0,5
80	0,08	0,4
90	0,02	0,15
95,5	Saure Farbe	0,024
99,7	„ „	0,011

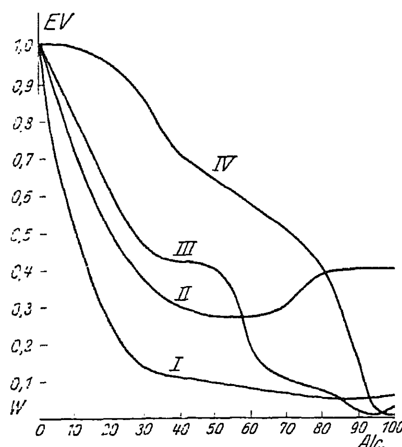


Abb. 12. I Nitramin; II Curcumin; III Bromphenolblau; IV Thymolblau (bei p_H 3).

Eine kurze Besprechung der obenstehenden Ergebnisse ist erwünscht. Wenn wir die Änderung des E.V. in Kurven angeben (vgl. die Abb. 12, 13, 14), so sehen wir, daß

a) die Kurven gleichmäßig verlaufen können, d. h. ohne Knick sind. Das E.V. kann mit steigender Alkoholkonzentration immer ab- oder zunehmen, wie bei Phenolphthalein, oder kann bei einer bestimmten Alkoholkonzentration einen Höchst- oder Niedrigstwert erreichen, um bei steigender Alkoholkonzentration sich nicht mehr zu ändern, wie bei Nitramin, Thymolphthalein, Thymolblau (in saurer und alkalischer Lösung), Curcumin.

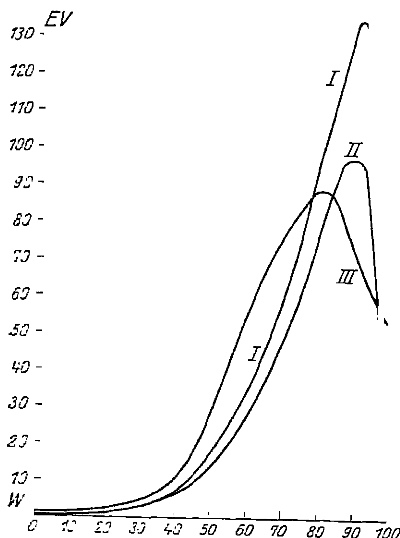


Abb. 13. I Methylorange; II Dimethylgelb; III Tropäolin 00.

b) Es tritt bei bestimmter Alkoholkonzentration ein Höchst- oder Niedrigstwert im E.V. auf, wie bei Tropäolin 0, Methylorange, Dimethylgelb, Tropäolin 00. Besonders bei den Azoindicatoren ist der Höchstwert stark ausgeprägt. Bei Methylorange nimmt die Empfindlichkeit für Säure zwischen 95proz. und 100proz. Alkohol so stark zu, daß man darauf ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts des Alkohols gründen kann.

Aus den mitgeteilten Versuchen und aus den Ab-

bildungen ergibt sich, daß Tropäolin 0, Phenolphthalein, Thymolphthalein, Thymolblau und Bromphenolblau in Alkohol empfindlicher für Säure werden, während Nitramin, Curcumin, Methylorange, Dimethylgelb, Tropäolin 00, Methylviolett alkaliempfindlicher werden.

Hieraus kann man ableiten, daß Indicatoren, welche sich wie Säuren verhalten, bei Anwesenheit von Alkohol empfindlicher für Wasserstoffionen werden, unabhängig davon, ob der Indicator säure- oder alkaliempfindlich ist. Umgekehrt werden Indicatoren, welche schwache Basen sind, bei Anwesenheit von Alkohol weniger empfindlich für Wasserstoffionen. Die Erklärung dieser Tatsache besteht einfach darin, daß Alkohol die Dissoziationskonstante der Indicatoren stark vermindert. Wenn wir eine Indicatorsäure betrachten, so ist:

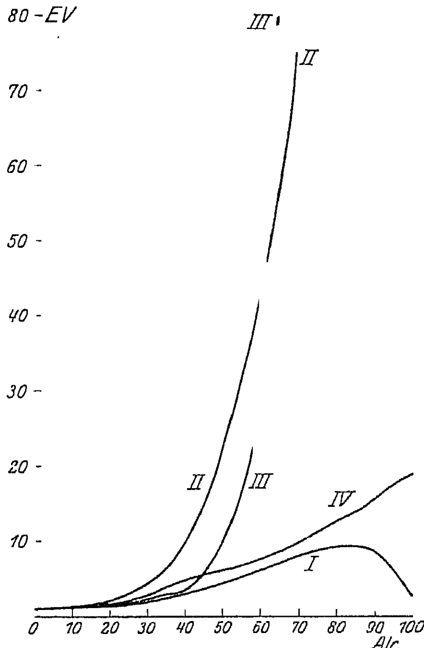


Abb. 14. I Tropäolin 0; II Thymolphthalein; III Phenolphthalein; IV Thymolblau.

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]}.$$

Wenn wir $\frac{[J']}{[HJ]}$ konstant lassen, d. h. immer dieselbe Zwischenfarbe halten, so muß $[H^{\cdot}]$ abnehmen, wenn K_{HJ} abnimmt; mit anderen Worten: der Indicator wird empfindlicher für Wasserstoffionen.

Quantitativ wird die Änderung der Empfindlichkeit nicht nur von der Zurückdrängung der Dissoziationskonstante der Indicatoren, sondern auch von der Verminderung der Ionisationskonstante des Wassers beherrscht. Die Hydrolyse der Indicatorsalze ist in alkoholischer Lösung also geringer als in Wasser.

Eine Indicatorsäure würde dadurch unempfindlicher für Wasserstoffionen werden. In der Tat wurde gefunden, daß die Indicatorsäuren in alkoholischer Lösung empfindlicher für Wasserstoffionen werden, so daß man hieraus die Schlußfolgerung ziehen kann, daß die Verminderung der Dissoziationskonstante durch Alkohol größer ist als die Herabsetzung der Ionisationskonstante des Wassers. Diese Betrachtungen sind auch von Interesse für die Erklärung vom Auftreten des Höchst- oder Niedrigstwertes im E.V. bei verschiedenen Indicatoren. Die Kurve vom Empfindlichkeitsverhältnis entsteht nämlich durch Aneinanderlegung von zwei anderen; die eine gibt die Verminderung der Dissoziationskonstante der Indicatoren an, die andere läuft in entgegengesetzte Richtung und gibt die Verminderung der Ionisationskonstante des Wassers bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen an. Weil die relative Änderung in beiden Kurven bei verschiedenem Alkoholgehalt nicht dieselbe ist, so kann es vorkommen, daß die relative Änderung der Ionisationskonstante des Wassers bei bestimmten Alkoholkonzentrationen größer wird als die Verminderung der Dissoziationskonstante des Indicators, was sich durch das Auftreten eines Höchst- oder Niedrigstwertes zu erkennen gibt.

Eigenartig ist, daß Erhöhung der Temperatur in alkoholischer Lösung eben die umgekehrte Wirkung auf die Farbe der Indicatoren hat wie in wässeriger Lösung. Während ein saurer Indicator wie Phenolphthalein beim Erwärmen in Wasser mehr säureempfindlich wird, wird eine schwach alkalische alkoholische Lösung des Indicators stark gerötet. Das Umgekehrte nehmen wir z. B. bei Methylorange wahr. Eine auf Zwischenfarbe gefärbte wässerige Indicatorlösung wird beim Erwärmen gelb, eine alkoholische Lösung rot.

Auf den Einfluß neutraler Salze und Eiweißstoffe auf das Umschlagsgebiet werde ich bei der Besprechung der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ausführlich zu sprechen kommen (Kap. IV).

Literaturverzeichnis zum zweiten Kapitel.

1. Bjerrum: Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. „Samml. Herz" 1914, S. 30.
2. Clark und Lubs: Journ. of bacteriol. Bd. 2, S. 110, 1917; und Journ. Biol. Chem. Bd. 25, S. 479, 1916; vgl. auch Mc Clendon, J. F.: Journ. Biol. chem. Bd. 54, S. 647. 1922.

3. SALM, F.: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 57, S. 471, 1906; Bd. 63, S. 83. 1908.
4. SÖRENSEN, S. P. L.: Cpt. rend. du Lab. Carlsberg Bd. 8, S. 28, 1909; Biochem. Zeitschr. Bd. 21, S. 159. 1909.
5. LUBS und CLARK: Journ. Washington Acad. of sciences Bd. 5, S. 610, 1915; Bd. 6, S. 481. 1916.
6. MICHAELIS, L. und A. GYEMANT: Bioch. Zeitschr. Bd. 109, S. 165. 1920. — MICHAELIS, L. und A. KRÜGER: Bioch. Zeitschr. Bd. 119, S. 307. 1921.
7. PRIDEAUX, E. B. R.: The Use and Application of Indicators 1917.
8. RUPP, E. und R. LOOSE: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 3905. 1908.
9. PALITZSCH, SVEN: Cpt. rend. du lab. Carlsberg Bd. 10, S. 162. 1911.
10. SÖRENSEN, S. P. L. und S. PALITZSCH: Cpt. rend. du lab. Carlsberg Bd. 9. 1910.
11. GLASER, FR.: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. Wiesbaden 1901, S. 61.
12. HOTTINGER: Bioch. Zeitschr. Bd. 65, S. 177. 1914.
13. ARON: Pharm. Post Bd. 46, S. 521. 1913.
14. ROMBURGH, P. VAN: Rec. Trav. Chem. Bd. 2, S. 31. 1883.
15. COHEN, A.: Biochem. Journ. Bd. 16, S. 31. 1922.
16. SCHOORL, N.: Chem. Weekbl. Bd. 3, S. 719, 771, 807. 1906.
17. Mc COY: Amer. Chem. Journ. Bd. 31, S. 503. 1904.
18. NOYES: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 349. 1908.
19. TIZARD: Journ. of the chem. soc. London Bd. 97, S. 2477. 1910. — TIZARD und WHISTON: Journ. of the chem. soc. London Bd. 117, S. 150. 1920.
20. WALBUM: Cpt. rend. de la Soc. de Biol. Bd. 83, S. 707. 1920.
21. KOLTHOFF: Rec. Trav. Chim. Bd. 40, S. 775. 1921.
22. KOLTHOFF: Rec. Trav. Chim. Bd. 42, S. 251. 1923.
23. THIEL, A.: Der Stand der Indicatorenfrage. Stuttgart 1911, S. 28, 30. — WADDELL: Chem. News. Bd. 77, S. 131. 1898; Journ. Phys. Chem. Bd. 2, S. 171. 1898. — SCHOLTZ: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 14, S. 348. 1904; Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 10, S. 550. 1904. — COHN: Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 19, S. 1389. 1906. — BRAUN: Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 18, S. 573. 1905. — GOLDSCHMIDT, F.: Chemiker-Ztg. Bd. 28, S. 302. 1904. — HIRSCH, R.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 35, S. 2874. 1902. — SCHMATOLLA, O.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 35, S. 3905. 1902. — MEYER, R. und O. SPENGLER: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 36, S. 2951. 1903. — Mc COY: Americ. chem. Journ. Bd. 31, S. 508. 1904. — HILDEBRAND, J. H.: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 1914. 1908; Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 14, S. 352. 1908. — BISHOP, E. R., E. B. KITTREDGE und J. H. HILDEBRAND: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 135. 1922. — WEGSCHEIDER, R.: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 100, S. 532. 1922.

Drittes Kapitel.

Anwendung der Indicatoren in der Neutralisationsanalyse.

1. Die praktisch brauchbaren Indicatoren. Notwendiger Überschuß. Wie aus der Abb. 9 (S. 32) ersichtlich, verändert sich p_H bei der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base sehr plötzlich in der Nähe des Äquivalenzpunktes, und zwar springt p_H beim Übergang von sehr schwach saurer zu schwach alkalischer Reaktion von 3 auf 11. Kommt man durch weiteren Zusatz von Säuren bzw. Basen aus diesem Bereich, so ändert sich p_H nur noch langsam. Es ist also wahrscheinlich, daß die Indicatoren, deren Umschlagsgebiet zwischen p_H 3 und 11 liegt, einen scharfen Umschlag mit starken Säuren oder Basen geben, daß dagegen diejenigen Indicatoren, deren Umschlagsgebiete über jene Zwischenstufe hinausgreifen, nur recht langsam ihre Färbung schrittweise ändern. In diesem Falle ist auch der Überschuß an Säure oder Base, der in einer neutralen Lösung nötig ist, um über die Grenzfarbe hinwegzukommen, ziemlich erheblich, so daß derartige Indicatoren für Titrationen praktisch nicht oder nur in besonderen Fällen verwendbar sind. In der nachstehenden Tabelle ist zusammengestellt, wieviel Kubikzentimeter n-, 0,1 n-, 0,01 n-Säure oder Base nötig sind, um 100 ccm neutrales Wasser bei Gegenwart der angegebenen Indicatoren eine von der Wasserfärbung abweichende Farbe zu geben.

Hieraus sieht man, daß die praktisch brauchbaren Indicatoren für Titrationen von $^1/_{10}$ n-Flüssigkeiten zwischen Dimethylgelb und Thymolphthalein liegen. Welchen Indicator man im Einzelfalle zweckmäßig anwendet und wie groß bei seiner Anwendung der mittlere Fehler wird, soll im folgenden besprochen werden.

2. Titrierexponent. Will man bei einer Titration bis zu einem bestimmten Wasserstoffexponenten titrieren, so nennt man diesen nach Bjerrums (1) Vorgang den Titrierexponenten p_H.

In vorhergehendem Kapitel haben wir gesehen, in welch hohem Grade besonders bei den einfarbigen Indicatoren die Färbung von der Konzentration derselben abhängig ist. Durch Konzentrationsänderung kann man also mit einem und demselben

Notwendiger Überschuß an Reagens bei der Anwendung verschiedener Indicatoren.

In 100 ccm wässeriger Lösung muß ein Überschuß von Säure oder Lauge vorhanden sein, damit ein Farbumschlag erkennbar ist, bei

	1/1 n	1/10 n	1/100 n
Thymolblau	0,1 ccm	1 ccm	10 ccm
Tropäolin 00	0,1 „	1 „	10 „
Dimethylgelb	0,01 „	0,1 „	1,0 „
Bromphenolblau	0,01 „	0,1 „	1,0 „
Methylorange	0,008 „	0,08 „	0,8 „
Methylrot	0,000 „	0,01 „	0,1 „
Bromkresolpurpur	0,000 „	0,01 „	0,1 „
Phenolrot	0,000 „	0,00 „	0,0 „
Neutralrot	0,000 „	0,00 „	0,0 „
Phenolphthalein	0,002 „	0,02 „	0,2 „
Thymolblau	0,002 „	0,02 „	0,2 „
Thymolphthalein	0,01 „	0,10 „	1,0 „
Alizaringelb	0,1 „	1,00 „	10,0 „
Nitramin	0,1 „	0,8 „	8,0 „
Tropäolin 0	0,1 „	1,1 „	11,0 „

Indicator zu verschiedenen Titrierexponenten gelangen. NOYES (2) hat gezeigt, daß man den Farbumschlag eines einfarbigen Indicators schon wahrnehmen kann, wenn die Konzentration der geringsten wahrnehmbaren gefärbten Form $[J_{min}]$ $^1/_4$ der Gesamtkonzentration des Indicators beträgt. Wenn also 25% des Indicators umgeschlagen sind, so wird der Umschlag sichtbar. Es ist nun: $[H^{\cdot}] = \frac{[HJ]}{[J']} K_{HJ}$ und im vorliegenden Fall für den Umschlag

$$[H^{\cdot}] = \frac{(4 - 1)}{1} \cdot K_{HJ} = 3\,K_{HJ}\,.$$

Da der zu diesem $[H^{\cdot}]$ gehörige Wasserstoffexponent der Titrierexponent p_T ist, so ist

$$p_T = p_{HJ} - \log 3 \text{ oder annähernd:}$$
$$\mathbf{p_T = p_{HJ} - 0{,}5}\,.$$

Der Titrierexponent ist also um 0,5 kleiner als der Indicatorexponent. Legen wir beispielsweise für Phenolphthalein den Indicatorexponenten 9,7 unseren Betrachtungen zugrunde, so ist der zugehörige Titrierexponent 9,2. Dieses gilt aber nur für den

Fall, daß die Indicatorkonzentration so niedrig ist, daß der Farbumschlag noch gerade scharf erkennbar ist. Ist dahingegen vielmehr Phenolphthalein zugegeben, als erforderlich gewesen wäre, so tritt der Farbumschlag bereits bei einem viel kleineren p_H auf, wie im vorigen Kapitel dargelegt ist. Bei der Anwendung einer gesättigten Phenolphthaleinlösung können wir eine deutliche Rotfärbung bei p_H rund 8,4 beobachten. Wir haben es also bei diesem Indicator in der Hand, den Titrierexponenten von 9,2 bis etwa 8,0 zu verändern, je nachdem, wie wir die Konzentration des Indicators wählen, und zwar in um so weiteren Grenzen, als der Unterschied zwischen der Löslichkeit des Indicators und $[J'_{min}]$ bei dem betreffenden Indicator ist. Bei Verwendung von dem viel weniger löslichen Thymolphthalein kann man praktisch nur auf einen einzigen p_H, und zwar p_T rund 9,5 titrieren.

Für p-Nitrophenol hingegen wurde bereits im vorigen Kapitel berechnet, wie sehr das Umschlagsgebiet sich mit der Konzentration verschieben kann. Da hier nun auch das Gebiet der Titrierexponenten recht ausgedehnt ist, können wir mit diesem Indicator, wie bereits Noyes (2) gezeigt hat, auf Titrierexponenten zwischen 4 und 6,5 titrieren, je nachdem, wie wir die Konzentration des Indicators wählen.

Verwickelter ist die Sachlage bei den zweifarbigen Indicatoren. Noyes hat geschätzt, daß 5—20% bzw. 80—95% eines zweifarbigen Indicators umgesetzt sein muß, um den Titrierexponenten zu erreichen. Er fand, daß bei der Verwendung von Methylorange 5—20% der gelben in die rote Form übergegangen sein muß, um einen deutlichen Unterschied gegen die reine Wasserfarbe zu erhalten. Dahingegen mußte 20—30% von der roten in die gelbe Form übergegangen sein, um einen Farbunterschied gegen die rein saure Lösung erkennen zu können. Hierdurch wird auch der Unterschied der beiden Seiten des Umschlagsgebietes erklärt; die Farbstärke der sauren Form ist viel größer als die der basischen, so daß die saure Modifikation sehr viel empfindlicher neben ihrem Antipoden nachzuweisen ist als umgekehrt. Ähnlich fand ich, daß eine so schwache Lösung von Dimethylgelb, deren Gelbfärbung im Nesslerschen Colorimeterglas nicht neben reinem Wasser zu unterscheiden war, nach dem Ansäuern recht deutlich rosa gefärbt wurde. Erst nachdem diese

Lösung etwa vierfach verdünnt worden war, war die rosa Färbung so weit abgeschwächt, daß sie neben einer mit reinem Wasser gefüllten Röhre kaum noch erkennbar war. Man kann daher ableiten, daß die rote Farbe empfindlicher neben der gelben als umgekehrt nachzuweisen ist. Die Farbstärke wird nämlich in der sauren Lösung durch die chromophore Chinongruppe verstärkt. Bei Dimethylgelb muß etwa 10% in die rote Form umgesetzt sein, damit man die Anwesenheit der letzteren erkennen kann. Dann ist p_T $3{,}0 + \log \frac{90}{10} = 3{,}95$, mit anderen Worten: der Titrierexponent des Dimethylgelbs ist etwa 4. Der andere Titrierexponent, der sich ergibt, wenn man von der sauren Lösung ausgeht und auf die alkalische Färbung titriert, hat wenig Bedeutung, weil der Umschlag nicht scharf ist und die Färbung sich nur langsam beim Zusatz von Lauge ändert.

Ganz allgemein ist bei zweifarbigen Indicatoren der Einfluß der Konzentration auf den Titrierexponenten viel geringer als bei einfarbigen Indicatoren. Doch ist es auch bei den zweifarbigen Indicatoren im allgemeinen vorteilhafter, nicht zu viel von dem Indicator zuzugeben, da die Farbenänderung bei kleineren Konzentrationen schärfer wahrzunehmen ist.

Die Genauigkeit, mit der man auf einen bestimmten Titrierexponenten titrieren kann, ist ziemlich groß, aber von der Art des Indicators abhängig. So sind im allgemeinen reine Indicatoren zu verwenden und keine natürlichen Lösungen, die noch möglicherweise alle erdenkbaren anderen Verbindungen enthalten können, die den Farbumschlag undeutlich und das Umschlagsgebiet größer machen können. Lackmus besteht z. B. aus einem Gemisch von Säuren, von welchen sich viele wie Indicatoren verhalten. Hierdurch wird das Umschlagsgebiet ziemlich groß, von etwa 4,8—8,0. Es ist daher auch nicht als Indicator bei Titrationen zu empfehlen. Am besten verwendet man hierfür Indicatoren mit einem recht kleinen Umschlagsgebiet, so daß man die Farbänderung schon bei geringen Änderungen von p_H scharf beobachten kann. Im allgemeinen kann man dann mit einer Genauigkeit von $p_H = p_T \pm 0{,}2$ titrieren; dies entspricht etwa einer Wasserstoffionenkonzentration von 1,6 T und $\frac{T}{1{,}6}$, worin T die zu p_T gehörige Wasserstoffionenkonzentration ist. Arbeitet man

mit einer Vergleichslösung, so kann man auf $p_H = p_T + 0,1$ titrieren, entsprechend [H˙] 1,2 T und $\frac{T}{1,2}$.

Unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln kann man noch genauer auf den richtigen Endpunkt titrieren. Diese sind sehr ausführlich in dem mehrfach erwähnten Werke von BJERRUM besprochen.

In der nachstehenden Tabelle sind die besten Indicatorkonzentrationen zur Titration auf einen bestimmten Titrierexponenten bei Zimmertemperatur angegeben.

Ich bemerke hier noch, daß man auch den Gebrauch von Mischungen von Indicatoren vorgeschlagen hat, um den Farbenumschlag schärfer wahrnehmen zu können. So ist schon früher von LUTHER (3) eine Mischung von Methylorange und Indigocarmin statt Methylorange allein vorgeschlagen worden. MOERK (3) hat untersucht, bei welchem Mischungsverhältnis die besten Ergebnisse erhalten werden. Folgende Mischung ist zu empfehlen: 1 g Methylorange und 2,5 g Indigocarmin werden in 1 l Wasser gelöst. Auch bei künstlichem Licht kann man mit diesem Indicator ausgezeichnet den Umschlag wahrnehmen. In alkalischer Lösung ist seine Farbe gelbgrün; diese ändert sich beim Umschlag von grün über grau nach violett. Nach meinen Beobachtungen ist dieser Mischindicator für Titrationen sehr geeignet.

A. COHEN (3) verwendet eine Mischung von den Sulfophthaleinen von CLARK und LUBS. So ist eine Mischung von Bromkresolpurpur und Bromthymolblau bei $p_H = 6,0$ grüngelb, bei p_H 6,8 rein blau. Der Umschlag ist scharf. So empfiehlt er auch Mischungen von Bromkresolpurpur und Bromphenolblau und von Bromphenolblau mit Kresolrot [vgl. auch CARR (3) und LIZIUS (3)].

3. Neutralisation starker Säuren mit starken Basen. Wenn man mit kohlensäurefreien Lösungen und gleichfalls carbonatfreien Laugen arbeiten kann, so ist es bei normalen Lösungen gleichgültig, welchen Indicator man benutzt, soweit man sich in seiner Wahl auf die zwischen Dimethylgelb und Thymolphthalein stehenden Indicatoren beschränkt, da aus der Tabelle über den notwendigen Überschuß zu ersehen ist, daß man zu 100 ccm einer neutralen Lösung 0,01 ccm n-Säure zusetzen muß, um gerade den Farbumschlag des Dimethylgelbs beobachten zu

Titrierexponenten und Konzentrationen der gebräuchlichsten Indicatoren.

Indicator	P_T	Farbe	Indicator-Konzentration
Thymolblau	2,6	gelbrosa	1 ccm 1⁰/₀₀ auf 100 ccm
Tropäolin 00. . . .	2,8	gelborange	1 „ 1 „ „ 100 „
Bromthymolblau . .	4	purpurgrün	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Dimethylgelb . . .	4	gelborange	0,2—0,5 „ 1 „ „ 100 „
Methylorange . . .	4	orange	0,2—0,5 „ 1 „ „ 100 „
Methylrot	5	gelbrot	0,2—0,5 „ 2 „ „ 100 „
Bromkresolpurpur .	6	purpurgrün	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Bromthymolblau . .	6,8	grün	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Phenolrot	7,5	rosarot	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Neutralrot	7	orange rot	0,2—0,8 „ 1 „ „ 100 „
Kresolrot	8	rot	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Thymolblau	8,8	blauviolett	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Phenolphthalein . .	8	schwach rosa	0,8—1,0 „ 1⁰/₀₀ „ 100 „
	9	schwach rosa	0,3—0,4 „ 1⁰/₀₀ „ 100 „
Thymolphthalein . .	10	schwach blau	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „
Nitramin	11,6	orangebraun	0,5—1 „ 1 „ „ 100 „

können, und gleichfalls 0,01 ccm n-Lauge, um eine schwach blaue Färbung des Thymolphthaleins zu bekommen.

Der Spielraum zwischen Dimethylgelb einerseits und Thymolphthalein oder Phenolphthalein andererseits beträgt für Normallösungen also 0,02 ccm n-Lösung auf 100 ccm. Wenn man mit 0,1 n-Lösungen arbeitet, so ist der notwendige Überschuß für Dimethylgelb 0,1 ccm 0,1 n-Säure auf 100 ccm und auf Phenolphthalein 0,02 ccm 0,1 n-Lauge, der Zwischenraum beträgt also 0,12 ccm 0,1 n. Gewöhnlich findet man diesen Zwischenraum meist etwas größer, weil die Natronlauge fast immer etwas Carbonat enthält. Wenn man aber mit Barytwasser arbeitet, so findet man auch praktisch zwischen Dimethylgelb und Phenolphthalein eine Differenz von etwa 0,10 ccm 0,1 n auf 100 ccm. Der Spielraum ist hier sogar kleiner als 0,12 ccm. Dies rührt daher, daß man ausgehend von einer sauren Lösung bei der Titration mit Laugen nicht auf eine Grenzfarbe des Dimethylgelbs, sondern auf die alkalische Färbung der wässerigen Lösung titriert. Der hierzu erforderliche Säureüberschuß ist dann kleiner als die oben berechnete Menge.

Bei der Titration von 0,01 n-Lösungen wird der Fehler größer. Der nötige Überschuß an 0,01 n-Säure beträgt auf 100 ccm Flüssig-

keit bei Dimethylgelb etwa 1 ccm und bei Phenolphthalein 0,2 ccm 0,1 n-Lauge. Es besteht also hier ein Spielraum von 1,2 ccm auf 100 ccm, das ist 1,2%. Die Differenz zwischen Methylrot und Phenolphthalein ist bedeutend geringer und beträgt nur etwa 0,3 ccm entsprechend 0,3%. Es ist also ratsam, 0,01 n-Säuren oder -Basen auf Phenolphthalein oder Methylrot einzustellen und Dimethylgelb hier nicht als Indicator zu verwenden.

Zur Bestätigung führe ich noch eine von SCHOORL (4) veröffentlichte Tabelle an.

Versuche nach SCHOORL.
Verhältnis der n-Säure zur n-Lauge wie 25: 24,30.

Nach zehnfacher Verdünnung:		Fehlergrenze
a) Titration auf Grenzfarbe:		
mit Phenolphthalein	25 : 24,35	0,4%
„ Methylorange	25 : 24,24	
b) Titration auf Wasserfärbung:		
mit Phenolphthalein	25 : 24,30	0,0 „
„ Methylorange	25 : 24,30	
Nach hundertfacher Verdünnung:		
a) Titration auf Grenzfarbe:		
mit Phenolphthalein	25 : 24,50	3,6 „
„ Methylorange	25 : 23,62	
b) Titration auf Wasserfärbung:		
mit Phenolphthalein	25 : 24,28	0,3 „
„ Methylorange	25 : 24,20	

Man arbeitet also am günstigsten, wenn man auf die Wasserfärbung hin titriert.

Auch aus der nachstehenden Versuchsreihe sind die möglichen Fehler ersichtlich, die beim Arbeiten mit verschiedenen Indicatoren und 0,01 n-Lösungen entstehen können. 0,01 n-HCl wurde mit rund 0,01 n-Barytwasser auf verschiedene Indicatoren titriert. Auch das umgekehrte Verfahren wurde ausgeführt.

25 ccm 0,01 n-HCl verbrauchten auf Dimethylgelb . 22,58 ccm Barytwasser
25 „ 0,01 n-HCl „ „ Methylrot . . 22,74 „ „
25 „ 0,01 n-HCl „ „ Phenolphthalein 22,85 „ „

Der Zwischenraum zwischen Dimethylgelb und Phenolphthalein beträgt hier 0,22 ccm, also 0,9%, zwischen Methylrot und Phenolphthalein 0,07 ccm, d. h. 0,3%.

Wie bereits erwähnt, findet man beim Gebrauch carbonathaltiger Lauge eine größere Differenz zwischen den Ergebnissen mit Dimethylgelb und Phenolphthalein. Da nun Natronlauge meist mehr oder weniger carbonathaltig ist, ist es zweckmäßig, den Titer mit verschiedenen Indicatoren festzulegen und jeweils den entsprechenden Wert einzusetzen.

4. Neutralisation schwacher Säuren mit starken Basen. Aus der Abb. 9 (S. 32) ist für die Neutralisation von Essigsäure mit Natronlauge ersichtlich, daß die Säure bei der Titrierung auf Dimethylgelb oder Methylrot bis zur alkalischen Färbung noch nicht völlig neutralisiert ist. Dies ist erst der Fall, wenn die Lösung auf Phenolphthalein neutral reagiert. Da das Verhalten der Essigsäure typisch für alle schwachen Säuren ist, so kann man hieraus folgern, daß man die schwachen Säuren mit starken Basen auf Phenolphthalein neutralisieren muß.

Das entstehende neutrale Salz, hier Natriumacetat, reagiert schwach alkalisch oder neutral auf Phenolphthalein, und zwar ist der Wert für p_H abhängig von der Konzentration.

n-Natriumacetat:	p_{OH} 4,62	p_H 9,57,
0,1 n- „	p_{OH} 5,12	p_H 9,07,
0,01 n- „	p_{OH} 5,62	p_H 8,57.

Wenn man also bei Phenolphthalein auf die rosa Farbe titriert, so hat man gerade das neutrale Salz in der Lösung. Gibt man noch etwas mehr Lauge hinzu, so schlägt die Färbung plötzlich nach starkrot um. Nun erhebt sich aber die Frage, wie groß darf die Dissoziationskonstante der Säure sein, damit sie noch scharf mit Thymolphthalein oder Phenolphthalein titrierbar ist. Im großen und ganzen wird diese Frage gelöst durch eine Begrenzung der Hydroxylionenkonzentration, d. h. des Hydrolysierungsgrades des entstandenen neutralen Salzes, welch letzterer wieder von der Konzentration abhängig ist. Wenn wir mit 0,1 n-Lösungen arbeiten und annehmen, daß p_H des Neutralsalzes 9—10 sein darf, so ist p_{OH} rund 5—4. Nach der Hydrolysen-Gleichung (33) S. 15 ist:

$$p_{OH} = 7 - \tfrac{1}{2}\,p_{HA} - \tfrac{1}{2}\log c \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (33)$$

Im vorliegenden Falle entspricht einem $\frac{1}{2}\log c = 0{,}5$ und $p_{OH} = 5$ ein p_{HA} von 5 und ein $K_{HA} = 10^{-5}$. Bei p_{OH} 4 ist $p_{HA} = 7$ und $K_{HA} = 10^{-7}$.

In gleicher Weise ergeben sich bei n-Lösungen die jeweil entsprechenden Werte

$$p_{OH} = 5, \qquad K_{HA} = 10^{-4};$$
$$p_{OH} = 4, \qquad K_{HA} = 10^{-6}$$

und bei 0,01 n-Lösungen

$$p_{OH} = 5, \qquad K_{HA} = 10^{-6};$$
$$p_{OH} = 4, \qquad K_{HA} = 10^{-8}.$$

Wir erhalten so bereits einen ungefähren Eindruck, wie groſ die Dissoziationskonstante einer Säure sein darf, damit sie nocł auf Phenolphthalein titrierbar ist. So ist z. B. Blausäure nich1 mehr mit Phenolphthalein zu titrieren, ihre Dissoziationskonstant€ ist etwa 10^{-9}. Dann ist in 0,1 n-KCN

$$p_{OH} = 7 - 4{,}5 + 0{,}5 = 3; \qquad p_H = 11 .$$

Bei diesem p_H sind Phenolphthalein und Thymolphthalein bereits lange umgeschlagen.

Ein völlig richtiges Bild über das zulässige Minimum der Dissoziationskonstanten gibt die obige Berechnung nicht, da sie den unrichtigen Eindruck erweckt, daß dieses Minimum bei der Titration von Normallösungen notwendig kleiner sein müßte als bei 0,1 oder 0,01 n-Flüssigkeiten, weil die Hydroxylionenkonzentration in der Normal-Salzlösung größer ist als in der verdünnten. Wir haben jedoch den Titrierfehler noch nicht berücksichtigt.

5. Titrierfehler. Titrieren wir 50 ccm 0,1 n-Säure mit 50 ccm 0,1 n-Lauge, so daß das Gesamtvolumen 100 ccm wird, und sei $p_T = 9$, d. h. titrieren wir auf $p_H = 9$, und sei der zulässige Fehler 0,1 ccm 0,1 n-Lauge, also $2^0/_{00}$, so enthält die hydrolysierte Lösung, wenn die Säure völlig neutralisiert ist, gleichzeitig einen Überschuß an [OH'] wie auch an nicht dissoziierter Säure, deren Menge wir aus der Hydrolysierungsgleichung berechnen können. Es ist ja in einer 0,05 n-Salzlösung:

$$p_{OH} = -\log [HA] = 7 - \tfrac{1}{2} p_{HA} + 0{,}65 = 7{,}65 - \tfrac{1}{2} p_{HA}$$

und

$$[HA] = \frac{1{,}4 \times 10^{-8}}{\sqrt{K_{HA}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (80)$$

Ist nun ein Fehler von 0,2% zulässig, so heißt das, daß am Ende noch 0,1 ccm 0,1 n-Säure auf je 100 ccm der Säure-Base-

Mischung neutralisiert werden muß. Dieses entspricht einer Konzentration:

$$[HA] = 10^{-4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Aus den beiden Gleichungen (80) und (81) folgt nun, daß die Gesamtmenge der nicht dissoziierten Säure beträgt:

$$\sum [HA] = 10^{-4} + \frac{1{,}4 \times 10^{-8}}{\sqrt{K_{HA}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

Nun ist aber die Dissoziationskonstante der Säure

$$K_{HA} = \frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{[HA]}.$$

Hieraus folgt, daß

$$[HA] = \frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{K_{HA}}$$

Weil in unserem Falle $[H^{\cdot}] = 10^{-9}$ und $[A'] = 5 \times 10^{-2}$, wird also:

$$[HA] = \frac{5 \times 10^{-11}}{K_{HA}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

Da dieser Wert für $[HA]$ gleich dem nach Gleichung (82) berechneten sein muß, ist also:

$$10^{-4} + \frac{1{,}4 \times 10^{-8}}{\sqrt{K_{HA}}} = \frac{5 \times 10^{-11}}{K_{HA}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

$$K_{HA} + 1{,}4 \times 10^{-4} \sqrt{K_{HA}} - 5 \times 10^{-7} = 0.$$

Durch Auflösung dieser quadratischen Gleichung findet man $K_{HA} = 4 \times 10^{-7}$; $p_{HA} = 6{,}40$. Die Dissoziationskonstante darf also nicht kleiner als 4×10^{-7} sein, wenn man mit 0,1 n-Lösungen auf einen $p_T = 9$ arbeiten will, ohne einen größeren Fehler als 0,2% zu machen. Ist ein Fehler von 1% zulässig, dann darf natürlich auch K kleiner sein. Das zulässige Minimum ist dann:

$$K_{HA} = \text{etwa } 10^{-8}; \qquad p_{HA} = 8{,}0.$$

Wenn man auf gleiche Weise berechnet, wie groß K_{HA} mindestens sein muß, um bei einem $p_T = 10$ den zulässigen Fehler von 0,2% zu gestatten, so finden wir:

$$K_{HA} = 3 \times 10^{-8} \quad \text{und} \quad p_{HA}\ 7{,}5.$$

Ebenso lassen sich die Werte für die Titration mit 0,01 n-Lösungen berechnen.

Einfacher gestaltet sich die Berechnung des Titrierfehlers im gegebenen Falle, wenn die Dissoziationskonstante der Säure bekannt ist.

Beispiel: Neutralisation von 0,1 n-Essigsäure mit 0,1 n-Lauge

a) $p_T = 9$; $p_{HAc} = 4{,}75$. Die Berechnung zeigt, daß die Titration dann gerade richtig ist. Beim Arbeiten auf Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indicator entsteht praktisch kein Fehler.

b) $p_T = 7$. Neutralisation auf Neutralrot. Eine einfache Berechnung zeigt, daß wir hierbei die in der neutralen Salzlösung anwesende Menge [HAc] wegen der Zurückdrängung der Hydrolyse vernachlässigen können. Zu einem $p_H = 7$ gehört

$$[HAc] = \frac{10^{-7} \times 5 \times 10^{-2}}{10^{-4,75}} = \text{etwa } 10^{-4}.$$

Bei einem Endvolumen von 100 ccm 0,1 n-Lösung macht man also nur einen Fehler von 0,1 ccm = 0,2%.

c) $p_T = 6$. Diesen Wert erhält man bei der Titration von Essigsäure mit Lauge bis zur rein alkalischen Färbung von Methylrot.

[HAc] ist dann etwa 10^{-3}. Der Fehler beträgt also 2%. Obgleich das Umschlagsgebiet von Methylrot nur allmählich durchlaufen wird, kann man Essigsäure doch mit seiner Hilfe fas völlig neutralisieren, wenn man nur auf die rein alkalische Färbung hinhält.

d) $p_T = 4$. Neutral auf Dimethylgelb. Bei $p_H = 4$ ist

$$[HAc] = \frac{10^{-6,5}}{10^{-4,75}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Man erhält also auf Dimethylgelb einen ungenauen Umschla an unrichtiger Stelle.

Es zeigte sich in Übereinstimmung mit der Berechnung auc wirklich, daß man die gleichen Titrierzahlen findet, wenn ma 0,1 n-Essigsäure mit Neutralrot oder mit Phenolphthalein titriert

6. Neutralisation einer schwachen Base mit einer starken Säure Aus der Abb. 9 auf S. 32 ist bereits zu entnehmen, daß ma für die Neutralisation von schwachen Basen kein Phenolphthalei verwenden darf, weil dieser Indicator schon umschlägt, ehe di Base neutralisiert ist. Man gebraucht einen alkaliempfindliche

Indicator, und zwar Methylrot oder Dimethylgelb. Welchen man wählt, hängt ab von der Dissoziationskonstante der betreffenden Base. Der Titrierfehler läßt sich auch hier in gleicher Weise wie bei den Säuren berechnen.

Arbeiten wir wieder mit einem Endvolumen von 100 ccm und mit 0,1 n-Lösungen, so darf die Dissoziationskonstante der Base nicht unter einem bestimmten Niedrigstwert herabgehen, der sein muß:

für $p_T = 5$, $K_{BOH} = >$ etwa 4×10^{-7}, $p_{BOH} <$ etwa 6,4;

für $p_T = 4$, $K_{BOH} = >$ etwa $3 \cdot 10^{-8}$, $p_{BOH} <$ etwa 7,5.

Wenn wir also eine 0,1 n-Basenlösung auf Methylrot neutralisieren wollen, so darf die Dissoziationskonstante nicht kleiner als 4×10^{-7} sein, wollen wir mit einem größten zulässigen Fehler von 0,2% mit Dimethylgelb als Indicator arbeiten, so muß die Dissoziationskonstante mindestens 3×10^{-8} betragen.

Dies wird deutlich, wenn man z. B. Anilin mit einer Säure auf Dimethylgelb oder Kongorot neutralisieren will. BECKURTZ führt an, daß diese Bestimmung wirklich ausgeführt werden kann. Nun ist aber

$$p_{Anilin} = \text{etwa } 9{,}5 .$$

Für $p_T = 3{,}5$ ist

$$[BOH] = \frac{[B^{\cdot}] \; [OH']}{K_{BOH}} .$$

Unter der Annahme, daß

$$[B^{\cdot}] = 5 \times 10^{-2} = 10^{-1{,}3} \quad \text{und} \quad [OH'] = 10^{-10{,}5} ,$$

ist

$$[BOH] = \frac{10^{-11{,}8}}{10^{-9{,}5}} = 10^{-2{,}3} = 5 \cdot 10^{-3} .$$

Der hierbei mögliche Fehler beträgt also bis zu 10%; dazu kommt noch, daß der mit 3,5 angenommene Titrierexponent nur schwierig zu erhalten ist, wenn man nicht mit einer Vergleichslösung arbeitet. Es zeigte sich, daß die Neutralisation von Anilin auf Dimethylgelb in der Tat unbrauchbare Resultate gibt, wenn man mit 0,1 n-Flüssigkeiten arbeitet. Die Dissoziationskonstante des Anilins ist so klein, daß sie kaum noch mit einem Indicator titriert werden kann. Wenn man noch praktisch brauchbare Resultate erzielen will, so bekommt man noch die besten Er-

gebnisse, wenn man mit Tropäolin 00 oder Thymolblau arbeit und eine normale Lösung von Anilin mit n-Säure titriert (vgl. S. 108

7. Die Neutralisation von mehrbasischen Säuren oder meh säurigen Basen. Wenn die sämtlichen Dissoziationskonstant der mehrbasischen Säuren oder mehrsäurigen Basen sehr gr sind, so verhalten diese sich bei der Neutralisation geradeso w starke einbasische Säuren oder einsäurige Basen, beispielsweis Schwefelsäure.

Auf die Neutralisation von Säuren bzw. Basen zum völl neutralen Salz kann man das bisher für starke oder schwach Säuren bzw. Basen Gesagte genau so anwenden, auch dann wenn die zweite Dissoziationskonstante nur klein ist (z. B. d Neutralisation von Oxalsäure zu Kaliumoxalat).

Anders liegt der Fall, wenn man bis auf irgendein saures Sal titrieren will. Die Basen lassen wir zunächst aus dem Spiel, we für diese sinngemäß das gleiche gilt.

Die Neutralisation zu einem sauren Salz ist nur dann gena durchführbar, wenn ein großer Unterschied zwischen den beide Dissoziationskonstanten der Säure besteht. Auf einfachem Weg läßt sich ableiten, daß p_H einer solchen Salzlösung etwa di halbe Summe der beiden Säureexponenten beträgt. So ist

$$K_1 = 3 \times 10^{-7}, \qquad K_2 = 6 \times 10^{-11};$$

$$p_1 = 6{,}5, \qquad p_2 = 10{,}23.$$

Dann ist p_H einer Bicarbonatlösung:

$$p_H = \frac{6{,}5 + 10{,}23}{2} = 8{,}37.$$

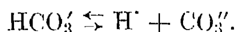
In Wirklichkeit ist p_H einer Bicarbonatlösung gleich 8,· [Mc Coy (5)]. Ebenso kann man einfach ableiten, wie groß de Titrierexponent ist, wenn man beispielsweise die Kohlensäur wie eine einbasische Säure titrieren will.

Viel schwieriger als bei den einbasischen Säuren ist es aber für die mehrbasischen Säuren eine allgemein gültige Forme für den Titrierfehler abzuleiten. Deshalb wollen wir hier davo absehen.

Es ist aber ziemlich einfach, im gegebenen Fall den Titrierfehler abzuleiten, wenn man auf einen bestimmten p_H titriert.

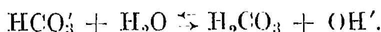
Wollen wir z. B. die Kohlensäure als einbasische Säure neutralisieren, so wissen wir, daß das gebildete Natriumbicarbonat in wässeriger Lösung in HCO_3' und $Na^{\cdot}$ gespalten ist.

Das $[HCO_3']$ spaltet sich weiter:



$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''.$$

Aber nebenher läuft noch die Hydrolyse



$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH'.$$

Eine Bicarbonatlösung enthält also neben H_2CO_3 auch noch CO_3''.

Gibt man zu einer solchen Lösung Säure hinzu, so darf man nicht darauf rechnen, daß im Anfang der Gehalt an der zugegebenen Säure mit der gebildeten Menge H_2CO_3 übereinstimmt, weil nämlich auch CO_3-Ionen zu HCO_3'-Ionen neutralisiert werden.

Wie oben erwähnt, ist nach Mc Coy in 0,1 n-Bicarbonatlösung

$$[H^{\cdot}] = 4 \times 10^{-9}; \qquad \text{also} \quad p_H = 8,4\,.$$

Da nun $[H^{\cdot}]$ sich nur wenig mit der Salzkonzentration ändert, so ist ganz allgemein der Titrierexponent bei der Kohlensäuretitration $p_T = 8,4$. Wie groß ist nun der Fehler, wenn wir auf $p_H = 8,0$ titrieren?

Wir halten die Annahme fest, daß wir mit 0,1 n-Lösungen titrieren, so daß die Endkonzentration des Salzes schließlich 5×10^{-2} ist.

Nun ist

$$K_1 = \frac{[H^{\cdot}] \times [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = 3 \times 10^{-7},$$

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}] \times [CO_3'']}{[HCO_3']} = 6 \times 10^{-11}.$$

Da nun in einer Bicarbonatlösung

$$[H^{\cdot}] = 4 \times 10^{-9} \qquad \text{und} \qquad [HCO_3'] = 5 \times 10^{-2} \quad \text{ist,}$$

finden wir für $[H_2CO_3] = 0,6 \times 10^{-3}$.

Wenn wir aber nur auf $p_H = 8,0$ titrieren, so ist $[H^{\cdot}] = 10^{-8}$ und wir finden dann für

$$[H_2CO_3] = 1,6 \times 10^{-3}.$$

Bei diesem $p_T = 8,0$ muß noch eine gewisse Menge H_2CO_3 neutralisiert werden, die einer Konzentration von $(1,6-0,6) \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3}$ entspricht.

Nun sind in einer Bicarbonatlösung bereits eine bestimmte Anzahl CO_3-Ionen vorhanden, deren Menge man aus K_2 berechnen kann. Wenn wir nun auf Bicarbonat titrieren, so ist also neben der freien Kohlensäure auch schon ein Teil des Bicarbonats in Carbonat umgesetzt. Titrieren wir nun auf einen kleineren p_H, so wird auch die Menge CO_3'' kleiner. Die Differenz der ursprünglich in der Bicarbonatlösung vorhandenen CO_3''-Menge und der sich bei dem durch Titration gefundenen p_H (= 8,0) noch in der Lösung befindlichen Menge ist gleich dem Laugenzusatz, der nötig ist, um nun noch die Kohlensäure zum Bicarbonat zu binden.

In einer 0,05 n-Bicarbonatlösung ist:

$$[CO_3''] = \frac{[HCO_3']}{[H^\cdot]} \times K_2 = \frac{5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-11}}{4 \times 10^{-9}} = 7,5 \times 10^{-4}.$$

Bei $[H^\cdot] = 10^{-8}$ ist

$$[CO_3''] = \frac{3 \times 10^{-12}}{10^{-8}} = 3 \times 10^{-4}.$$

Bei diesem $p_H = 8,0$ muß also wie gesagt noch eine gewisse Laugenmenge zugesetzt werden, die einer Konzentration von $(7,5-3) \times 10^{-4} = 4,5 \times 10^{-4}$ entspricht, um einen Teil des HCO_3' in CO_3'' umzusetzen. Wir hatten bereits gefunden, daß die erforderliche Laugenmenge, um bei $p_H = 8,0$ die noch anwesende $[H_2CO_3]$ zu neutralisieren, 1×10^{-3} betrug. Die bei $p_H = 8,0$ erforderliche Gesamtmenge Lauge entspricht also einer Konzentration von $1 \times 10^{-3} + 4,5 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-3}$. Diese Konzentration entspricht in unserem Falle einem Fehler von 3%. Es zeigt sich also, daß die Titration der Kohlensäure als einbasische Säure unscharf ist und daß es hierbei erforderlich ist, die Menge des Phenolphthaleins genau anzugeben, damit der Titrierexponent $p_T = 8,4$ möglichst genau eingehalten wird. Man vgl. hierzu die Neutralisationskurve der Kohlensäure in Abb. 15, S. 99.

Aus einer früheren Untersuchung (6) war bekannt, daß man zur Titration der freien Kohlensäure auf je 100 ccm 0,1 ccm 1 proz. Phenolphthalein zugeben muß, um gute Ergebnisse zu erzielen. Aus der Tabelle der Titrierexponenten der verschiedenen Indicatoren geht hervor, daß diese Menge in der Tat einem p_T von 8,4—8,5 entspricht. Wenn man eine andere Menge

Phenolphthalein zufügt und bis zur ersten Rotfärbung titriert, muß man Korrektionswerte anbringen.

Bei dieser Art von Titrationen ist also die angewandte Indicatormenge von ziemlicher Bedeutung. Was hier von der Kohlensäure näher ausgeführt wurde, gilt ebenso für die Phosphorsäure. Hier ist der Exponent für die Titration als zweibasische Säure

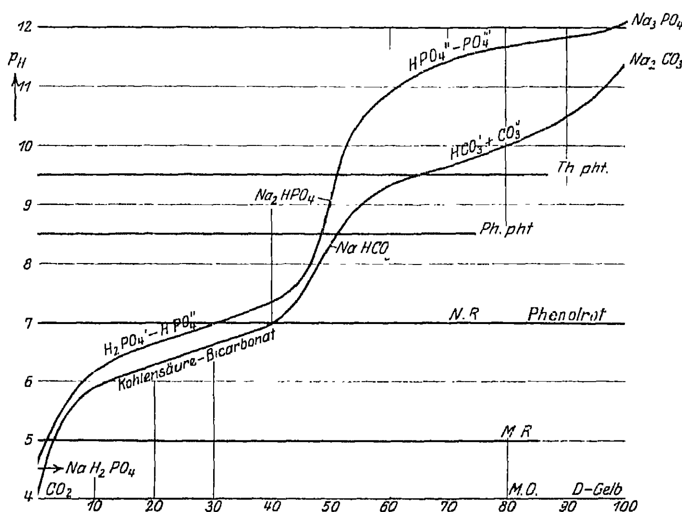
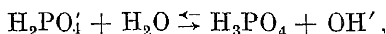


Abb. 15.

$p_T = 9{,}3$. Mit Phenolphthalein sind nur unter den richtigen Verhältnissen gute Resultate zu erhalten, besser ist jedoch Thymolphthalein zu verwenden (7).

Will man die Phosphorsäure als einbasische Säure titrieren, so ist der Äquivalenzpunkt (vgl. Abb. 15) bei $p_T = 4{,}2$ erreicht. Bei dieser Wasserstoffionenkonzentration zeigt Dimethylgelb eine alkalische Übergangsfarbe, so daß man am besten mit einer Vergleichslösung von primärem Phosphat, mit der gleichen Indicatormenge versetzt, arbeitet; auch Bromphenolblau oder das Methylorange-Indigocarmingemisch kann hier verwendet werden. Der Fehler, der bei der Titration auf einen anderen p_H entsteht, kann ähnlich, wie oben bei der Kohlensäure angegeben ist, berechnet werden. Zu beachten ist dabei erstens der Fehler, der durch die

nichtdissoziierte Phosphorsäure bedingt ist, und weiter der durch die Anwesenheit des sekundären Phosphats bedingte.



$$H_2PO_4' + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH',$$



$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''.$$

Bezüglich der acidimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure und der Pyrophosphorsäure sei hier auf die ursprüngliche Literatur verwiesen (8).

Endlich sei noch bemerkt, daß man wie oben gezeigt ist, den Titrierexponenten und den möglichen Titrierfehler aus den Dissoziationskonstanten berechnen kann; zweckmäßiger ist es aber, diese Größen experimentell festzulegen.

8. Titration eines Gemisches einer mittelstarken Säure und einer schwachen Säure oder eines entsprechenden Basengemisches. Im ersten Kapitel unter 9d haben wir berechnet, wie groß der Wasserstoffexponent beim ersten Äquivalenzpunkte ist, wenn wir ein Gemisch einer mittelstarken Säure und einer schwachen Säure mit Lauge titrieren. Daraus folgt, daß beim ersten Äquivalenzpunkte

$$p_H = p_T = \tfrac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) \quad \ldots \ldots \quad (64)$$

ist, wenn die beiden Säuren dieselbe Konzentration haben.

Obwohl wir mit dieser Gleichung den Titrierexponenten bequem berechnen können, folgt aus den gegebenen Betrachtungen noch nichts über die Genauigkeit der Titration. Je kleiner die Pufferkapazität beim ersten Äquivalenzpunkte ist, mit anderen Worten, je größer die Veränderung von p_H bei Zusatz einer kleinen Menge Base ist, ein desto genaueres Ergebnis wird erhalten werden.

Wie wir unten ableiten werden und wie auch zu erwarten ist, hängt die Genauigkeit der Titration von dem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten der zwei Säuren ab. Je größer dieses Verhältnis ist, desto schärfer wird der Farbumschlag des passenden Indicators sein. Um dieses anzuzeigen, nehmen wir wieder an, daß beide Säuren dieselbe Konzentration besitzen und wollen jetzt berechnen, wieviel die Wasserstoffionenkonzentration beim ersten Äquivalenzpunkte bei Zusatz von 1% Laugenüberschuß (bezogen auf die Konzentration einer der beiden Säuren) oder 1% der mittelstarken Säure sich bei verschiedenem Verhältnis der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 ändert. Die

folgenden Ableitungen schließen an die an, die auf S. 35 angegeben sind.

Wenn das Verhältnis der zwei Dissoziationskonstanten bekannt ist, können wir ohne weiteres aus Gleichung (62) das Verhältnis

$$\frac{[H_1A_1]}{[A_1']} : \frac{[H_2A_2]}{[A_2']} = \frac{K_2}{K_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

berechnen. Wenn wir dann die Summe von $[H_1A_1] + [A_1']$ gleich 100 setzen, dann können wir in gleicher Weise ableiten, wie groß der Wert von a und (100—a) in Gleichung (63) ist.

Wie früher bereits besprochen ist, ist beim ersten Äquivalenzpunkte nicht alle Säure H_1A_1 in die Salzform übergeführt, sondern eine Menge von (100—a) % noch als freie Säure vorhanden. Zu demselben Betrage ist die Säure H_2A_2 in die Salzform übergeführt. Setzen wir nun beim ersten Äquivalenzpunkte noch einen Überschuß von 1% Lauge hinzu, dann wird hierdurch noch ein kleiner Teil der Säure H_1A_1 weiter neutralisiert, während der Rest durch H_2A_2 gebunden wird. Wenn der Teil, der zur Neutralisation von H_1A_1 gebraucht wird, x% der gesamten Menge H_1A_1, die ursprünglich anwesend war, beträgt, dann wird

$$[A'] = a + x$$

und $$[H_1A_1] = 100 - (a + x)\,,$$

während $$[A_2'] = 100 - (a + x) + 1$$

und $$[H_2A_2] = a - x\,.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (63) ein, so finden wir, daß

$$\frac{100 - (a + x)}{(a + x)} : \frac{101 - (a + x)}{a - x} = K_2 : K_1 \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

Wenn $K_2 : K_1$ bekannt ist, können wir aus der letzten quadratischen Gleichung x berechnen. Hieraus können wir wieder [A′] und $[H_1A_1]$ ableiten, so daß auf folgende Weise [A′] gefunden wird:

$$[H^\cdot] = \frac{[H_1A_1]}{[A_1']} \times K_1\,.$$

Beispiele: $K_1 : K_2 = 100$.

Beim ersten Äquivalenzpunkte ist a = 91, so daß

$$[H^\cdot] = \tfrac{9}{91}\,K_1 = 0{,}099\,K_1$$



Durch den Zusatz von 1% Lauge wird $[A'] = 91 + x$, $[H_1A_1] = 9 - x$, $[A_2'] = 10 - x$ und $[H_2A_2] = 91 - x$.

Wenn wir diese Werte in Gleichung (85) einsetzen, dann wird

$$x = 0,4.$$

Nach dem Zusatze von 1% Lauge wird $[H']$ also:

$$[H^{\cdot}] = \frac{8,6}{91,4} K_1 = 0,094 \; K_1.$$

Beim ersten Äquivalenzpunkte war $[H^{\cdot}] = 0,099 \; K_1$, so daß die Wasserstoffionenkonzentration durch den Zusatz von 1% Lauge nur 5% kleiner gefunden ist. Diese Änderung entspricht einer Erhöhung des p_H um 0,02. Da wir diese kleine Änderung von p_H colorimetrisch nicht gut wahrnehmen können, geht aus den Betrachtungen hervor, daß die Titration kein gutes Ergebnis liefern kann, wenn das Verhältnis der Dissoziationskonstanten gleich 100 ist. Ist das letztere Verhältnis gleich 10^4, dann ändert sich $[H^{\cdot}]$ durch den Zusatz von 1% Lauge beim ersten Äquivalenzpunkte von

$$10^{-2} K_1 \text{ in } 6,2 \cdot 10^{-3} K_1.$$

$[H^{\cdot}]$ wird deshalb 38% kleiner, was einer Änderung von 0,21 im p_H entspricht.

Da eine derartige Änderung beim Gebrauch von Vergleichsflüssigkeiten gut festzustellen ist, können wir den Schluß ziehen, daß die Titration von H_1A_1 neben der gleichen Menge H_2A_2 noch mindestens bis auf 1% genau möglich ist, wenn das Verhältnis von $K_1 : K_2$ gleich ist oder größer wird als 10^4. Je größer dieses Verhältnis, desto schärfer ist der Umschlag.

Wenn z. B. $K_1 : K_2 = 10^6$ ist, dann verändert sich die Wasserstoffionenkonzentration beim ersten Äquivalenzpunkte durch den Zusatz von 1% Lauge von $10^{-3} \; K_1$ zu $10^{-4} \; K_1$, was mit einer Änderung von 1 im p_H übereinstimmt. In diesem Falle kann die Titration also wohl bis auf 0,2% genau ausgeführt werden. Wenn die Säuren H_1A_1 und H_2A_2 nicht dieselbe Konzentration besitzen, ändert sich die obengenannte Grenze.

Zu bemerken ist, daß man auf die Titration von mehrbasischen Säuren fast dieselben Betrachtungen anwenden kann wie auf ein Gemisch von zwei Säuren mit voneinander verschiedenen Dissoziationskonstanten.

Für ein Gemisch von zwei Basen mit sehr weit auseinander liegenden Dissoziationskonstanten gilt natürlich dasselbe, was für ein Gemisch von zwei Säuren gesagt worden ist. An Stelle von p_H berechnen wir stets p_{OH}, woraus der Wassertsoffexponent natürlich wieder direkt abgeleitet wird:

$$p_H = p_{H_2O} - p_{OH} \cdot$$

Hierunter folgen die Ergebnisse einzelner Titrationen, die das Obenstehende erläutern.

Gemisch von 0,1 n-Essigsäure und 0,1 n-Borsäure.

$$K_1 = 1{,}8 \times 10^{-5}, \qquad K_2 = 6 \times 10^{-10}, \qquad K_1 : K_2 = 3 \cdot 10^4.$$

Hieraus berechnet man, daß p_H beim ersten Äquivalenzpunkte 6,99 beträgt, während ein Wert von 6,95 auf anderem Wege gefunden wurde. Titration eines Gemisches von 25 ccm 0,1 n-Essigsäure und 25 ccm 0,1 n-Borsäure gegen Neutralrot oder Phenolrot. $p_T = 7{,}0$. Gebunden 25,0 ccm 0,1 n-Lauge. Die Titration ist bequem bis auf 0,4% genau auszuführen.

Gemisch von 0,1 n-Weinsäure und 0,1 n-Borsäure. $K_1 : K_2 = 1{,}2 \times 10^5$, Titration bequem bis auf 0,2% genau ausführbar. $p_T = 6{,}50$ gegen Kresolpurpur als Indicator.

Gemisch von 0,1 n-Citronensäure und 0,1 n-Borsäure. $K_1 : K_2 = 3{,}2 \times 10^3$. Titration bis auf ca. 1% genau ausführbar. $p_T = 7{,}5$ gegen Phenolrot oder Neutralrot als Indicator.

Gemisch von 0,1 n-primärem Phosphat und 0,1 n-Borsäure. Die Titration ist nicht mehr genau auszuführen, da das Verhältnis der zweiten Dissoziationskonstante von Phosphorsäure zu der Konstante von Borsäure gleich $3{,}3 \times 10^2$ ist. Beim Äquivalenzpunkte ist die Farbe von Phenolphthalein bereits sehr schwach rosa. Beim Zusatz von mehr Lauge nimmt die Rotfärbung nur sehr langsam an Stärke zu. Wenn man bis zur zuerst wahrnehmbaren Rotfärbung gegen Phenolphthalein titriert, geht die Genauigkeit der Titration auch nicht weiter als bis 2—3%.

Auch Gemische von schwachen Basen mit sehr voneinander verschiedenen Dissoziationskonstanten kann man nebeneinander titrieren. Praktische Bedeutung hat dies u. a. zur Titration von Ammoniak und Pyridin nebeneinander.

$$K_1 : K_2 = 1{,}2 \times 10^4, \qquad p_T = 7{,}4;$$

Indicator Neutralrot oder Phenolrot.

Genauigkeit bis auf 0,5—1%. Will man die beiden Basen zusammen titrieren, dann nimmt man Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau als Indicator und titriert bis zum $p_T = 3{,}5$. Bezüglich Einzelheiten sei auf die Mitteilung von TIZARD und BOCREE (9) und von KOLTHOFF (9) verwiesen.

Aus dem oben Mitgeteilten geht also hervor, daß man bereits bei Beginn vorhersagen kann, ob man ein Gemisch von zwei Säuren oder Basen mit auseinanderliegenden Dissoziationskonstanten genau nebeneinander titrieren kann und gleichzeitig, daß man auf einfache Weise aus der Größe der Dissoziationskonstanten die Größe des Titrierexponenten ableiten kann.

9. Die Neutralisation schwacher Säuren mit schwachen Basen. Wie aus der Abb. 10 (S. 35) zu ersehen ist, zeigt die Neutralisationskurve der Essigsäure mit Ammoniak im ganzen einen flachen Verlauf. Nur in der Gegend des Äquivalenzpunktes zwischen $p_H = 6{,}5$ bis etwa $p_H = 7{,}5$ ist die Senkung steiler. Es ist also zu erwarten, daß die Neutralisation der Essigsäure mit Ammoniak oder umgekehrt weder mit einem säureempfindlichen noch mit einem alkaliempfindlichen Indicator ausführbar ist. Titriert man auf Methylrot bis zur alkalischen Farbe, so ist immer noch etwa 3% freie Essigsäure anwesend, und wenn man auf Phenolphthalein neutralisiert, so ist noch immer ziemlich viel nicht neutralisiertes Ammoniak in der Lösung. In diesem Falle ist allein Neutralrot oder ein anderer halbempfindlicher Indicator verwendbar. Im Falle von Essigsäure und Ammoniak beträgt der Titrierexponent 7,0. Man nimmt deshalb am besten eine Vergleichslösung mit demselben $p_H = 7{,}0$. Der Umschlag ist freilich nicht ganz scharf, aber mit einiger Übung kann man doch eine recht erhebliche Genauigkeit erreichen (vgl. untenstehende Tabelle).

In gleicher Weise kann man andere schwache Säuren mit Ammoniak oder anderen schwachen Basen titrieren (10). Als Titrierexponent legt man den Wasserstoffexponenten des neutralen Salzes zugrunde. Voraussetzung ist aber dabei, daß die Dissoziationskonstanten von Säure und Base nicht erheblich kleiner als 10^{-6} sind, da sonst der Einfluß der Hydrolyse die Fehler zu sehr vergrößert. Diese Titrierfehler lassen sich, ähnlich wie bei der Kohlensäure ausgeführt ist, berechnen. Einige Versuchsergebnisse seien hier angeführt.

Titration von 25 ccm 0,1 n-Essigsäure mit 0,1 n-Ammoniak.

Indicator	Gefunden	Abweichung
Neutralrot	24,96	−0,16%
$p_T = 7,1$	25,00	0,0 %
Phenolphthalein	25,85	+3,4 %
$p_T = 8,0$	25,80	+3,2 %
Methylrot	24,30	−2.8 %
$p_T = 6,2$	24,25	−3,0 %

Die Titration mit Neutralrot läßt sich also sehr gut ausführen, wenn man eine Vergleichslösung hinzunimmt, deren p_H dem Titrierexponenten entspricht. Phenolphthalein und Methylrot sind aber für diesen Fall unbrauchbar.

10. Titration von gebundenem Alkali in einem Salz einer schwachen Säure und Titration einer gebundenen Säure in dem Salz einer schwachen Base. Wie bekannt, läßt sich das Alkali in dem Salz einer schwachen Säure titrimetrisch mit Salzsäure bestimmen, wenn die Säure des Salzes so schwach ist, daß sie nicht dem alkaliempfindlichen Indicator eine saure Zwischenfarbe verleiht. So gibt beispielsweise eine gesättigte Kohlensäurelösung mit Dimethylgelb gerade eine schwachsaure Zwischenfarbe, so daß man an Kohlensäure gebundenes Alkali mit diesem Indicator gerade noch titrieren kann. Wir wollen nun ableiten, wie groß die Dissoziationskonstante der Säure sein darf, damit die Titration einer 0,1 n-Lösung noch scharf, ohne einen etwa 0,2% übersteigenden Fehler ausführbar ist.

Wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung der schwachen Säure nicht größer als 10^{-4} sein darf, so können wir überschlägig berechnen, wie groß die Dissoziationskonstante der Säure höchstens sein darf, damit die Titration noch hinreichend genau ausführbar ist. Ist nämlich die Gesamtkonzentration der ungespaltenen Säure am Ende der Titration wieder 5×10^{-2}, also arbeiten wir wieder mit 0,1 n-Flüssigkeiten, so folgt aus der Gleichung:

$$\frac{[H^{\cdot}][A']}{[HA]} = K_{HA},$$

wie groß K_{HA} höchstens sein darf.

Da $[H^{\cdot}] = [A'] = 10^{-4}$, und $[HA] = 5 \times 10^{-2}$, ist $K_{HA} = < 2 \times 10^{-7}$, $p_{HA} = > 6,30$.

Darf die Wasserstoffionenkonzentration am Ende der Titration höchstens 10^{-5} sein, so ist:

$$K_{HA} = < 2 \cdot 10^{-9}, \qquad p_{HA} = > 8{,}30 .$$

Auch den Titrierfehler können wir aus K_{HA} einfach berechnen. Wir legen dabei zugrunde, daß derselbe höchstens $2^0/_{00}$ betragen darf, d. h. daß höchstens noch $2^0/_{00}$ des Salzes unzersetzt vorhanden sein darf. Ist $p_T = 4{,}0$, so finden wir:

$$[A'] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-4}} K_{HA} .$$

Diese $[A']$ stimmt nun nicht ganz mit der Konzentration des noch unzersetzten Salzes überein, weil die Lösung der schwachen Säure am Endpunkt auch noch etwas Anionen enthält. Diese Menge muß noch von dem obigen Wert abgezogen werden und ist auch einfach zu berechnen: In der Säurelösung ist

$$[H^{\cdot}]^2 = [A']^2 = \sqrt{K_{HA} \times [HA]} ,$$

$$[A'] = 2{,}2 \cdot 10^{-1} \sqrt{K_{HA}} .$$

Bei einem $p_T = 4$ beträgt die Konzentration von $[A']$, geliefert vom unzersetzten Salz.

$$[A'] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-4}} K_{HA} - 2{,}2 \cdot 10^{-1} \sqrt{K_{HA}} \ldots \quad (85)$$

Da der Fehler von $2^0/_{00}$ vorausgesetzt wurde, ist hier $[A']$ bei der Titration von 0,1 n-Flüssigkeit gleich 10^{-4}. Hieraus und aus der Gleichung (85) folgt dann, daß

$$5 \cdot 10^{-2} K_{HA} - 0{,}22 \sqrt{K_{HA}} = 10^{-4} .$$

Hieraus folgt

$$K_{HA} = 5 \cdot 10^{-7}, \qquad p_{HA} = 6{,}3 .$$

Auf gleiche Weise läßt sich berechnen, wie groß K_{HA} sein darf bei $p_T = 5$ und einer Fehlergrenze von $2^0/_{00}$. Wir finden hierbei

$$K_{HA} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}, \qquad \text{und} \qquad p_{HA} = 7{,}6 .$$

Wenn man also gebundenes Alkali mit 0,1 n-Lösungen und Dimethylgelb $[p_T = 4]$ titrieren will, so muß

$$K_{HA} = < 5 \times 10^{-7} \qquad \text{und} \qquad p_{HA} = > 6{,}3 \qquad \text{sein;}$$

bei der Anwendung von Methylrot [$p_T = 5$] hingegen

$$K_{HA} = < 2{,}5 \times 10^{-8} \quad \text{und} \quad p_{HA} = > 7{,}6\,,$$

immer mit der höchsten Fehlergrenze von $2^0/_{00}$.

In gleicher Weise läßt sich für den Gebrauch von Lösungen anderer Konzentration der Höchstwert der Dissoziationskonstante berechnen. Hat man aber Salze in Händen, deren Säuren schwer löslich sind, so erreicht die Konzentration der nicht ionisierten Säure bald ihren Höchstwert und bleibt dann konstant. Bei der Berechnung ist dabei zu beachten, daß [HA] mit der Konzentration der gesättigten Lösung übereinstimmt. So ist für Kohlensäure die größtmögliche Konzentration in Wasser von Zimmertemperatur etwa 5×10^{-2} molar.

Umgekehrt läßt sich einfach rechnerisch festlegen, wie groß die Dissoziationskonstante einer Base sein darf, wenn man die gebundene Säure des Salzes mit Lauge auf Phenolphthalein oder Thymolphthalein titrieren will. Nimmt man wieder bei 0,1 n-Lösungen einen Fehler von $2^0/_{00}$ und $p_T = 9{,}0$ an, so erhält man:

$$K_{BOH} = < 2{,}5 \times 10^{-8}\,, \qquad p_{BOH} = > 7{,}6$$

und bei $p_T = 10$:

$$K_{BOH} = < 5 \times 10^{-7}\,, \qquad p_{BOH} = > 6{,}3\,.$$

Diese Ableitungen lassen sich sehr vielseitig benutzen. Es läßt sich beispielsweise daraus folgern, daß man das als Carbonat oder Bicarbonat gebundene Alkali nicht mit Methylrot bestimmen darf, da mit diesem Indicator der Fehler zu groß wird. Dimethylgelb wird hier aber ausgezeichnet seinen Zweck erfüllen. Andererseits läßt sich mit Hilfe von Methylrot das an Borsäure oder Blausäure gebundene Alkali ausgezeichnet bestimmen, wenn man einen p_T zugrunde legt, der übereinstimmt mit dem p_H einer wässerigen Säurelösung, wie sie am Ende der Titration vorhanden ist.

Auch die Titration der an schwachen Alkalien gebundenen Säuren läßt sich ausführen. So kann man Aluminium- und einige andere Metallsalze unter bestimmten Bedingungen recht gut auf Phenolphthalein titrieren. Auch die an Anilin und Alkaloide u. dgl. gebundenen Säuren lassen sich unter Beobachtung des Titrierexponenten titrimetrisch bestimmen. Aus dem bekannten p_T läßt sich in jedem Fall der Titrierfehler berechnen.

11. Titration von n-Säuren oder n-Basen. In diesem Kapitel ist stets die Verwendung von 0,1 n- oder noch verdünnteren Lösungen angenommen. Es läßt sich aber einfach nachweisen, daß man mit normalen Flüssigkeiten viele Titrationen ausführen kann, die sich mit 0,1 n-Lösungen nicht hinreichend genau vornehmen lassen (11). Auf S. 93 haben wir gesehen, daß die Titration einer Base sich mit Dimethylgelb als Indicator und 0,1 n-Säure noch mit einer Genauigkeit von $2^0/_{00}$ ausführen läßt, wenn die Dissoziationskonstante größer als 3×10^{-8} ist. Ist sie kleiner, so wird der Titrierfehler größer. Nehmen wir in diesem Fall einen weniger säureempfindlichen Indicator, wie Tropäolin 00, so wird der Farbumschlag mit 0,1 n-Säure in der Nähe des Äquivalenzpunktes nur sehr schwer erkennbar sein (vgl. S. 85). Titrieren wir hingegen eine 1,0 n-Lösung einer schwachen Base mit einer Dissoziationskonstante von 10^{-9} mit 1,0 n-Säure, so läßt sich diese Bestimmung mit einer Genauigkeit von $2^0/_{00}$ sehr leicht ausführen, wenn wir so lange Säure zusetzen, bis die erste Abweichung von der Wasserfärbung bemerkbar ist. In ähnlicher Weise wie bei der Berechnung des Titrierfehlers läßt sich auch hier ableiten, daß noch Basen mit Dissoziationskonstanten bis zu 10^{-10} mit einer Genauigkeit von 1% mit Tropäolin 00 titrierbar sind. Man muß dann freilich mit Vergleichslösungen arbeiten, die den gleichen p_H besitzen wie die zu titrierende Flüssigkeit im Äquivalenzpunkt. Ist die Dissoziationskonstante der Base bekannt, so läßt sich das p_H ja einfach aus den Hydrolysengleichungen berechnen.

Ebenso läßt sich ableiten, daß man die an Säuren gebundenen Basen mit einer Genauigkeit von 1% auf Tropäolin 00 titrieren kann, wenn die Dissoziationskonstanten der Säuren kleiner als 10^{-4} sind, natürlich unter der Bedingung, daß man passende Vergleichslösungen und normale Titrierflüssigkeiten verwendet. Bei der Titration von 25 ccm 1,0 n-Alkaliacetat mit 1,0 n-Säure fand ich Titerzahlen von 25,05 ccm; 25,04 ccm; 25,10 ccm. Als Vergleichsflüssigkeiten kann man in diesem Fall verwenden 0,5 n-Essigsäure oder 0,003 n-Salzsäure. Auch an Ameisensäure gebundenes Alkali läßt sich noch mit einer Genauigkeit von 1—2% titrieren. Von praktischer Bedeutung ist ferner, daß man Basen wie Anilin, Urotropin u. dgl. bequem mit 0,5% Genauigkeit bestimmen kann. Alles, was für die Anwendung der 1,0 n-Säuren angegeben ist, gilt mutatis mutandis auch für die Anwendung der 1,0 n-Base

als Titrierflüssigkeit. Bei der Verwendung von Tropäolin 0 oder Nitramin als Indicator und zweckmäßigen Vergleichslösungen lassen sich noch schwache Säuren, deren Dissoziationskonstante nicht kleiner als 10^{-10} ist, mit einer Fehlergrenze von 1% bestimmen, ebenso Säuren, die an Basen gebunden sind, deren Dissoziationskonstanten kleiner als 10^{-4} sind. Dabei ist zu beachten, daß man die Vergleichslösungen lieber nicht durch die Verdünnung von Natronlauge herstellt, da die Spuren von Kohlensäure, die aus der Luft in das Wasser gelangen können, bereits einen sehr großen Einfluß auf die Färbung ausüben können. Daher sind Vergleichslösungen aus Soda brauchbarer.

Die Titration mit 1,0 n-NaOH ist u. a. praktisch wichtig für die Bestimmung von Borsäure oder Phenole. Für die Untersuchung von Düngemitteln ist es recht wichtig, daß man die an Ammoniak gebundenen Säuren mit 1,0 n-Reagenzien auf Tropäolin 0 oder besser Nitramin als Indicator bestimmen kann.

Die höchsten Fehlergrenzen von 1% werden in den Fällen erreicht, in denen die Dissoziationskonstanten gerade die oben angegebenen, noch zulässigen Grenzen erreichen. Sind die Bedingungen günstiger, so werden auch die Fehler geringer [vgl. KOLTHOFF (9)].

Literaturverzeichnis zum dritten Kapitel.

1. N. BJERRUM: Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. „Samml. Herz" 1914, S. 57. Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 56, S. 13, 81 (1917).
2. NOYES: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 32, S. 825. 1910.
3. LUTHER: Chemiker-Ztg. 1907, S. 1172. — KIRSCHNIK: Chemiker-Ztg. 1907, S. 960. — HALLSTRÖM: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 38, S. 2288. 1905. — COHEN, A.: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 185. 1922. — LIZIUS: Analyst Bd. 46, S. 355. 1921. — CARR, F. H.: Analyst Bd. 47, S. 196. 1922.
4. SCHOORL: Chem. Weekbl. Bd. 3, S. 719, 771, 807. 1906.
5. Mc COY: Amer. Chem. Journ. Bd. 31, S. 503. 1904.
6. KOLTHOFF: Chem. Weekbl. Bd. 14, S. 780. 1917; Bd. 17, 390. 1920. — HILLER: Ber. Bd. 11, S. 460. 1878. — LUNGE: Ber. Bd. 11, S. 1944. 1878. — WARDER: Amer. Chem. Journ. Bd. 3, S. 55. 1881. — LUX: Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 19, S. 457. 1880. — KÜSTER: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 13, S. 127. 1897. — AUERBACH: Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 25, S. 1722. 1912. — Mc BAIN: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 101, S. 814. 1912. — JOHNSTON: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 38, S. 947. 1916. — WILKE: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 119, S. 365. 1921.

7. KOLTHOFF: Chem. Weekbl. Bd. 12, S. 645. 1915; Bd. 14, S. 517. 1917.
8. Ders.: Chem. Weekbl. Bd. 16, S. 1154. 1919; Pharmac. Weekbl. Bd. 57, S. 474. 1920.
9. TIZARD und BOCREE: Journ. chem. soc. London Bd. 119, S. 132. 1921. — KOLTHOFF: Pharmac. Weekbl. Bd. 59, S. 129. 1922.
10. KOLTHOFF: Pharmac. Weekbl. Bd. 57, S. 787. 1920.
11. Ders.: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 115, S. 168. 1921; vgl. auch PRIDEAUX: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 85, S. 362. 1913.

Anhang zum dritten Kapitel.

Obgleich aus der Tabelle der Dissoziationskonstanten am Ende dieses Buches und den in diesem Kapitel gemachten Ausführungen sich leicht übersehen läßt, welche Säuren und Basen sich unter bestimmten Verhältnissen mit genügender Genauigkeit titrieren lassen, wird doch die nachstehende Tabelle zum einfacheren Gebrauch hier angeführt. Bei ihrer Aufstellung ist angenommen, daß die Säuren stets mit starken Basen und die Basen stets mit starken Säuren titriert werden. Es ist nicht möglich, den Titrierexponenten p_T genau anzugeben, weil dieser nur für eine bestimmte Säure- oder Basenkonzentration gilt.

Titrimetrisch zu bestimmende Säuren.

Säuren	Indicator
Starke Säuren	alle
Ameisensäure und Homologe . .	Phpht.; ThBl.; PhR.; NR.
Oxalsäure „ „ . .	„ „ „ „
Fluorwasserstoff	„ „
Borsäure m. mehrwertig. Alkoholen	„ „
„ ohne „	Nitramin; Tr. 0 vgl. S. 108
Chromsäure	Phpht.; ThBl.
Cyanwasserstoff	Nitramin; Tr. 0
Aliph. Oxysäuren	Phpht.; ThBl.; PhR.; NR.
Trichloressigsäure	alle
Benzoesäure und Homologe . . .	Phpht.; ThBl.
Salicylsäure	„ „ PhR.; NR.
Zimtsäure	„ „
Pikrinsäure	„ „ „ „
Gallussäure	MR. (kein Phpht.; ThBl.)
Hippursäure	Phpht.; ThBl.
Phthalsäure	„ „
Harnsäure.	„ „
Saccharin	„ „ PhR.; NR.; MR.

Phpht. = Phenolphthalein; ThBl. = Thymolblau; PhR. = Phenolrot; NR. = Neutralrot; MR. = Methylrot; Tr. 0-Tropäolin.

Säuren, die an Schwermetalle oder Alkaloide gebunden sind, werden im allgemeinen mit Phenolphthalein titriert. Bei der Titration von Alkaloidsalzen mit Lauge ist Zusatz von Weingeist oder Chloroform gewöhnlich notwendig.

An Ammoniak gebundene Säure kann in n-Lösung mit n-Lauge mit Nitramin als Indicator bestimmt werden.

Die oben genannten zweibasischen Säuren sind im allgemeinen mit Farbenindicatoren nicht als einbasische Säuren zu titrieren. Die nachstehenden Säuren verhalten sich hinsichtlich ihrer Titrieracidität verschieden gegen verschiedene Indicatoren.

Phosphorsäure und Arsensäure: Als einbasische Säuren auf D.G. oder M.O. oder BPB. mit primärem Phosphat als Vergleichsflüssigkeit. Als zweibasische Säuren auf Thpht. Auch Phpht. und TB. sind brauchbar, wenn die Lösung etwa mit Kochsalz gesättigt ist. Als dreibasische Säuren titrierbar auf Phpht. oder TB. bei Anwesenheit von viel Chlorcalcium.

Pyrophosphorsäure: Als zweibasische Säure auf DG. oder MO. oder BPB. bis $p_H = 4{,}0$. Als vierbasische Säure auf Phpht. oder Thpht. oder TB. bei Gegenwart von genügend Bariumsalz.

Kohlensäure: Als einbasische Säure auf Phpht. oder TB. bei Anwesenheit von genügend Kochsalz oder Glycerin. Als zweibasische Säure auf Phpht. oder TB. bei Gegenwart von genügend Bariumsalz.

Schweflige Säure: Als einbasische Säure auf DG. oder MO. oder BPB. Als zweibasische Säure auf Phpht. oder TB. bei Anwesenheit von genügend Bariumsalz.

Glycerophosphorsäure: Als einbasische Säure auf DG. oder MO. oder BPB. Als zweibasische Säure auf Phpht. oder TB.

Titrimetrisch zu bestimmende Basen.

Art der Basen	Indicator
Basen gebunden an	
Borsäure	MO.; DG.; BPB.; MR.; BKP.
Kohlensäure	MO.; DG.; BPB.
Schwefelwasserstoff	MO.; DG.; BPB.; MR.; BKP.
Phosphorsäure zu prim. Phosphat	MO.; DG.; BPB.
Essigsäure u. a.	Tr. 00 mit 1,0 n-HCl und Essigsäure als Vergleichsflüssigkeit (vgl. S. 108).

Titrimetrisch zu bestimmende Basen (Fortsetzung).

Art der Basen	Indicator
Freie Basen	
Starke Basen	alle
Ammoniak	MR.; BKP.; MO.; DG.; BPB.
Anilin	Tr. 00 (vgl. S. 108)
Hydrazin	MR.; MO.; DG.; BKP.; BPB.
Amine	MR.; BKP.; MO.; DG.; BPB.
Aconitin	MR.; MO.; DG.; BPB.
Brucin (einsäurig)	MR.; BPB. (mit Weingeist 50%)
China-Alkaloide (einsäurig)	MR.; BKP.
Chinolin	Tr. 00
Cocain	MR.; BKP.; MO.; DG.; BPB.
Emetin	MR.; BKP.; MO.; DG.; BPB.
Hexamethylentetramin	Tr. 00 (vgl. S. 108)
Coniin	MR.; BKP.; BTB.; MO.; DG.; BPB.
Narcotin	MO,; DG.; BPB.
Papaverin	MR.; MO.; DG.; BPB.
Morphin	MR.; MO.; DG.; BPB.
Piperazin	MO.; DG.; BPB.
Atropin	MR.; MO.; DG.; BPB.
Pilocarpin	MR.; BKP.
Spartein	MR.; BKP.; BTB.; MO.; DG.; BPB.
Strychnin (einsäurig)	MR.; BKP.; BPB. (mit Weingeist)

Thpht. = Thymolphthalein; Phpht. = Phenolphthalein; TB. = Thymolblau; BTB. = Bromthymolblau; BKB. = Bromkresolpurpur; MR. = Methylrot; MO. = Methylorange; DG. = Dimethylgelb; BPB. = Bromphenolblau; Tr. 00 = Tropäolin 00,

Viertes Kapitel.

Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

1. Die Grundlage des Verfahrens besteht darin, daß jeder Indicato[r] ein bestimmtes Umschlagsgebiet besitzt, in dem er bei eine[r] Änderung der Wasserstoffionenkonzentration seine Farbe ve[r]ändert. Wenn man also von einer gegebenen Lösung den p_H e[r]kennen will und einen geeigneten Indicator zusetzt, der in ih[r] eine Zwischenfarbe annimmt, so kann man durch den Vergleic[h] dieser Farbe mit derselben, die dieser Indicator in anderen Lö

sungen, deren p_H bekannt ist, hat, auch den gesuchten Wasserstoffexponenten finden. Es ist also ein Vergleichsverfahren, dessen Genauigkeit in erster Linie auf der Richtigkeit der Vergleichslösungen beruht. Der p_H dieser letzteren ist mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. Diese Eichung mit der Wasserstoffelektrode ist also das Urverfahren, auf dem das ganze colorimetrische Verfahren sich stützt. Es wird sich unten noch zeigen, daß durch die Anwesenheit verschiedener Stoffe Abweichungen von dem richtigen Wert bei dem colorimetrischen Verfahren verursacht werden können.

2. Standardlösungen. Der Wasserstoffexponent der Vergleichslösungen muß mit der größten Genauigkeit bestimmt werden. Weniger zu empfehlen ist hierzu das Verfahren von MICHAELIS (1), der mit Hilfe der bekannten Dissoziationskonstanten der Säuren und Basen den p_H-Wert verschiedener Puffergemische wie von Essigsäure-Acetat oder Ammoniak-Ammoniumchlorid berechnet. Eine besonders nützliche und grundlegende Arbeit verrichtete S. P. L. SÖRENSEN (2), der eine Reihe von Puffergemischen mit sehr weit auseinanderliegenden p_H-Werten herstellte. Von allen diesen Lösungen hat er den Wasserstoffexponenten mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. WALPOLE (3) hat nach ihm die p_H-Werte von Gemischen aus Essigsäure und Natriumacetat genau gemessen, PALITZSCH (4) untersuchte das System Borsäure-Borax, CLARK und LUBS (5) haben eine Stufenleiter von Puffergemischen aufgestellt, deren p_H in Absätzen von 0,2 Einheiten von 2,0 bis 10,0 steigt.

Wie schon im ersten Kapitel erwähnt, ist der Pufferwert von Gemischen schwacher Säuren oder schwacher Basen mit ihren Salzen nicht in allen Fällen gleich wirksam. Am stärksten ist die Ausgleichswirkung in einer Lösung, deren $p_H = p_{HA}$, die also annähernd gleiche Menge Salz und Säure enthält (siehe die Betrachtungen von Donald D. v. SLYKE, S. 23). Hierbei ändert sich der Wasserstoffexponent bei geringen Schwankungen der Zusammensetzung nur sehr wenig. Je größer aber der Unterschied zwischen p_H und p_{HA} ist, um so geringer ist die Pufferwirkung, so daß bei einem $p_H = p_{HA} \pm 2$ die Lösung kaum noch eine Pufferwirkung zeigt. Dieses muß bei der Anwendung der verschiedenen Puffergemische beachtet werden.

Für die Herstellung von Puffergemischen mit einer großen Pufferkapazität bei wechselnder Zusammensetzung ist es emp-

fehlenswert, von einer Mischung von Säuren mit wenig verschiedenen Dissoziationskonstanten auszugehen (S. 29).

Die Gemische nach CLARK und LUBS (5) sind sehr einfach herzustellen. Die Ausgangsstoffe sind leicht in reiner Form zu erlangen, und die gleichen Unterschiede der p_H-Werte, die um je 0,2 voneinander abweichen, bieten praktische Vorteile.

Die Chemikalien, die zur Bereitung der Puffergemische von CLARK und LUBS (5) nötig sind, sind im allgemeinen einfach rein zu erhalten (siehe unten!).

Weniger gut ist dies der Fall mit verschiedenen Urstoffen, von denen SÖRENSEN (2) ausging. Zwar kann man die Stoffe rein von KAHLBAUM beziehen, aber eine Gewähr hat man nicht. So kann man nicht ohne weiteres annehmen, daß das sekundäre Natriumphosphat von KAHLBAUM genau zwei Moleküle Krystallwasser enthält. Eine Bestimmung des Glührückstandes ist zur Kontrolle erforderlich.

Dennoch übernehme ich die von SÖRENSEN empfohlenen Gemische, weil die Wasserstoffexponenten der von ihm empfohlenen Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit bestimmt sind. Dazu kommt noch, daß WALBUM (6) die Änderung von p_H zwischen 10 und 70° von verschiedenen dieser Reihen bestimmt hat, so daß wir jetzt auch Angaben über den p_H der Urflüssigkeiten bei anderen Temperaturen als bei 18 und 25° besitzen. Die Änderung von p_H mit der Temperatur verläuft sehr regelmäßig, so daß man zwischen 10 und 70° durch geradlinige Interpolation die Werte von p_H bei der gewünschten Temperatur finden kann. Bequemlichkeitshalber habe ich in die Tabellen auch noch die Werte bei 40° übernommen. Ferner übernehme ich eine Tabelle von PALITZSCH (7), die sehr genau die Werte von p_H von Gemischen von Borsäure (gemischt mit etwas Kaliumchlorid) und Borax bestimmt hat. Da ferner auch Gemische von Soda und Salzsäure mit guter Pufferwirkung leicht herzustellen und recht haltbar sind, habe ich für eine Reihe dieses Systems p_H mit der Wasserstoffelektrode gemeinsam mit Herrn Prof. W. E. RINGER (18) im Utrechter physiologischen Laboratorium bestimmt. Endlich habe ich aus Messungen von RINGER (6) die p_H-Werte von Gemischen von sekundärem Phosphat mit Natronlauge abgeleitet, so daß wir jetzt auch Puffergemische zwischen $p_H = 11$ und 12 haben. Nachstehende Vergleichungslösungen, von denen be-

Puffergemische.

	Urlösungen	Autor	zwischen p_H
I.	0,1 n-Salzsäure mit 0,1 n-KCl (7, 46 g p. l)	CLARK u. LUBS (5)	1,0 —2,2
II.	0,1 n-Salzsäure mit 0,1 n-Kbiphthalat (20,42 g p. l)	CLARK u. LUBS (5)	2,2 —3,8
III.	0,1 n-Natronlauge mit 0,1 n-Kbiphthalat	CLARK u. LUBS (5)	4,0 —6,2
IV.	0,1 n-Natronlauge mit 0,1 n-Kbiphosphat (13,62 g p. l)	CLARK u. LUBS (5)	6,2 —8,0
V.	0,1 n-Natronlauge mit 0,1 n-Borsäure (6,20 g p. l) mit 0,1 n-KCl (7,46 g p. l)	CLARK u. LUBS (5)	8,0 —10,0
VI.	0,1 n-Salzsäure mit 0,1 n-Glykokoll (7,505 g p. l) mit 0,1 n-NaCl (5,85 g p. l)	SÖRENSEN (2)	1,04—4,0
VII.	0,1 n-Natronlauge mit 0,1 n-Glykokoll (7,505 g p. l) mit 0,1 n-NaCl (5,85 g p. l)	SÖRENSEN (2)	8,24—10,48
VIII.	$^1/_{15}$ n-Kbiphosphat (9,078 g p. l) u. $^1/_{15}$ n-Na_2HPO_4 2 H_2O (11,88 g p. l)	SÖRENSEN (2)	6,0 —8,0
IX.	0,1 n sec. Na-Citrat (aus Citronensäure) mit 0,1 n-HCl	SÖRENSEN (2)	2,97—4,96
X.	0,1 n sec. Na-Citrat mit 0,1 n-NaOH	SÖRENSEN (2)	4,96—6,3
XI.	0,1 n-Borax (19,10 g p. l) mit 0,1 n-HCl	SÖRENSEN (2)	8,0 —9,24
XII.	0,1 n-Borax mit 0,1 n-NaOH . .	SÖRENSEN (2)	9,24—10,0
XIII.	0,1 n-Borax (19,10 g p. l) und 0,2 n-Borsäure mit 0,05 n-NaCl (12,40 g Borsäure und 2,925 g NaCl p. l)	PALITZSCH (7)	7,60—9,24
XIV.	0,1 n-Salzsäure mit 0,2 n-Na_2CO_3 (10,60 g p. l)	KOLTHOFF	10,0—11,2
XV.	0,15 n sec. Natriumphosphat mit 0,1 n-Natron	RINGER	11,0—12,0

sonders die von CLARK und LUBS empfohlen werden, werden also behandelt.

Reinheit der Präparate. Salzsäure und carbonatfreie Natronlauge werden nach den in der Titrimetrie bekannten Verfahren hergestellt. Kaliumbiphthalat wird nach DODGE (7) mit einer kleinen Abänderung nach CLARK und LUBS (5) gewonnen, indem man 60 g Ätzkali (das nur wenig Carbonat

enthält) in 400 ccm Wasser auflöst und 50 g Orthophthalsäure oder doppelt sublimiertes Phthalsäureanhydrid zugibt. Die Lösung wird dann mit Phthalsäure oder Kalilauge auf ganz schwach alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein eingestellt und dann nochmals die gleiche Menge Phthalsäure zugegeben. Man soll darauf achten, die gleiche Menge Phthalsäure zur Phthalatlösung hinzuzusetzen, weil sonst die Möglichkeit besteht, daß das Biphthalat einen Überschuß Säure oder Phthalat enthält. Die aufgekochte Lösung wird heiß filtriert und das Kaliumbiphthalat unter häufigem Umschütteln beim Abkühlen durch Krystallisation gewonnen. Die abgenutschten Salzmengen werden wenigstens zweimal umkrystallisiert und bei 110—115° getrocknet. Die Krystallisation darf nach DODGE nicht unter 20° stattfinden, weil dann ein saureres Salz auskrystallisiert.

Primäres Natrium- oder Kaliumphosphat. SÖRENSEN verwandte Kaliumphosphat, Präparat Kahlbaum. Es zeigte sich, daß man ebensogut primäres Natriumphosphat benutzen kann, ohne den p_H zu verändern. Das Handelsprodukt wird dann einfach zwei- bis dreimal aus Wasser umkrystallisiert und bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Bei 100° und bei 20—30 mm Druck getrocknet, darf es nicht mehr als 0,1% Wasser verlieren, Glühverlust 13,23% ± 0,1%.

Sekundäres Natriumphosphat. SÖRENSEN verwandte ohne weitere Nachprüfung $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ von KAHLBAUM. Ich gehe vom Handelsprodukt mit zwölf Molekülen Wasser aus, das ich dreimal gebrochen umkrystallisiere und dann im Exsiccator über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht trockne. Es hat dann die gewünschte Zusammensetzung $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$. Bei 100° getrocknet, bei 20—30 mm Druck ist der Gewichtsverlust 25,28 ± 0,1%.

Borsäure: Das Handelspräparat wird wenigstens dreimal aus Wasser umkrystallisiert, dann in dünner Schicht zwischen Filtrierpapier, endlich kurze Zeit im Trockenschrank bei 100° oder im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet. Die 0,1 molare Lösung färbt Methylrot auf Zwischenfarbe.

Borax: Das dreimal aus Wasser umkrystallisierte Handelspräparat wird im Exsiccator über zerfließendem Bromnatrium bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es hat dann die Zusammensetzung $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$.

Natriumcarbonat wird am einfachsten chemisch rein gewonnen, indem man Natriumbicarbonat oder Natriumoxalat eine halbe Stunde auf 360° erhitzt LUNGE (10)], [SÖRENSEN (10).

Glykokoll (KAHLBAUM): Eine Lösung von 2 g Glykokoll in 20 ccm Wasser soll klar sein und darf mit Bariumnitrat keine Fällung, mit Silbernitrat höchstens eine geringe Opalescenz geben. Der Aschengehalt von 5 g Glykokoll darf nicht mehr als 2 mg betragen. Der Stickstoffgehalt soll, nach KJELDAHL bestimmt, 18,67 ± 0,1% betragen.

Citronensäure (KAHLBAUM): Man kann auch von einem Handelspräparat ausgehen und dieses zweimal aus Wasser umkrystallisieren und über zerfließendem Bromnatrium bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Säure hat dann die Zusammensetzung $C_6H_8O_7H_2O$.

Nach SÖRENSEN soll die Säure eine klare Lösung geben, welche mit Barium- bzw. Silbernitrat keine Reaktion gibt. Der Aschengehalt von 5 g Citronensäure soll weniger als 1 mg betragen. Bei 70° und bei 20—30 mm Druck getrocknet verliert die Säure ihr Krystallwasser, das 8,58% ± 0,1% betragen soll.

Aus der Citronensäure wird die Lösung des sekundären Citrats hergestellt: 21,01 g Citronensäure löst man in 200 ccm n-Natronlauge und füllt dann mit Wasser bis zu 1 l auf.

Boraxlösung nach SÖRENSEN (2): 12,40 g Borsäure löst man in 100 ccm n-Natronlauge und füllt mit Wasser bis zu 1 l auf. Besser kann man von reinem Borax ausgehen und von diesem Präparat eine 0,05 molare Lösung herstellen (19,10 g im l).

In der nachstehenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Puffergemische mit ihren Wasserstoffexponenten wiedergegeben. In der letzten Spalte sind die zweckmäßigsten Indicatoren angeführt. Die hier kleingedruckten Mischungen üben keine gute Pufferwirkung mehr aus.

$^1/_5$ mol. HCl + $^1/_5$ mol. KCl [CLARK und LUBS (5)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
97,0 ccm HCl + 50 ccm KCl bis 200 ccm	1,0	Thymolblau, Tropäolin 00
64,5 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	1,2	
41,5 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	1,4	
26,3 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	1,6	
16,6 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	1,8	
10,6 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	2,0	
6,7 „ „ + 50 „ „ „ 200 „	2,2	

$^1/_{10}$ mol. Kaliumbiphthalat + $^1/_{10}$ mol. HCl [CLARK und LUBS (5)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
46,70 ccm HCl + 50 ccm Biphthalat bis 100 ccm	2,2	Tropäolin 00, Thymolblau
39,60 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	2,4	
32,95 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	2,6	
26,42 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	2,8	
20,32 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	3,0	
14,70 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	3,2	Methylorange, Bromphenolblau
9,90 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	3,4	
5,97 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	3,6	
2,63 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	3,8	

$^1/_{10}$ mol. Kaliumbiphthalat + $^1/_{10}$ mol. NaOH [CLARK und LUBS (5)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
0,40 ccm NaOH + 50 ccm Biphthalat bis 100 ccm	4,0	Methylorange, Bromphenolblau
3,70 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	4,2	
7,50 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	4,4	Methylrot, Bromkresolpurpur
12,15 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	4,6	
17,70 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	4,8	
23,85 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	5,0	
29,95 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	5,2	
35,45 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	5,4	
39,85 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	5,6	
43,00 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	5,8	
45,45 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	6,0	
47,00 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, 100 ,,	6,2	

$^1/_{10}$ mol. Biphosphat + $^1/_{10}$ mol. NaOH bis 100 ccm [CLARK und LUBS (5)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
3,72 ccm NaOH + 50 ccm Phosphat bis 100 ccm	5,8	Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau
5,70 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	6,0	
8,60 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	6,2	
12,60 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	6,4	
17,80 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	6,6	
23,65 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	6,8	Neutralrot, Phenolrot, Kresolrot
29,63 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	7,0	
35,00 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	7,2	
39,50 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	7,4	
42,80 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	7,6	
45,20 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	7,8	
46,80 ,, ,, + 50 ,, ,, ,, ,,	8,0	

$^1/_{10}$ mol. Borsäure in $^1/_{10}$ mol. KCl + $^1/_{10}$ mol. NaOH bis 100 ccm [CLARK und LUBS (5)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
2,61 ccm NaOH + 50 ccm Borsäure bis 100 ccm	7,8	Kresolrot
3,97 „ „ + 50 „ „ „ „	8,0	
5,90 „ „ + 50 „ „ „ „	8,2	Phenolphthalein, Thymolblau
8,50 „ „ + 50 „ „ „ „	8,4	
12,00 „ „ + 50 „ „ „ „	8,6	
16,30 „ „ + 50 „ „ „ „	8,8	
21,30 „ „ + 50 „ „ „ „	9,0	
26,70 „ „ + 50 „ „ „ „	9,2	
32,00 „ „ + 50 „ „ „ „	9,4	
36,85 „ „ + 50 „ „ „ „	9,6	
40,80 „ „ + 50 „ „ „ „	9,8	
43,90 „ „ + 50 „ „ „ „	10,0	Thymolphthalein

$^1/_{15}$ mol. NaH_2PO_4 und $^1/_{15}$ mol. Na_2HPO_4 [SÖRENSEN (2)].

Zusammensetzung	p_H bei 18°
9,75 ccm NaH_2PO_4 + 0,25 ccm Na_2HPO_4	5,29
9,5 „ „ + 0,5 „ „	5,59
9,0 „ „ + 1,0 „ „	5,91
8,0 „ „ + 2,0 „ „	6,24
7,0 „ „ + 3,0 „ „	6,47
6,0 „ „ + 4,0 „ „	6,64
5,0 „ „ + 5,0 „ „	6,81
4,0 „ „ + 6,0 „ „	6,98
3,0 „ „ + 7,0 „ „	7,17
2,0 „ „ + 8,0 „ „	7,38
1,0 „ „ + 9,0 „ „	7,73
0,5 „ „ + 9,5 „ „	8,04

$^1/_{20}$ mol. Borax mit 0,1 n-HCl [SÖRENSEN (2)].

Zusammensetzung	p_H bei			
	18° (SÖRENSEN)	10° (WALBUM)	40° (WALBUM)	70° (WALBUM)
5,25 ccm Borax + 4,75 ccm HCl	7,62	7,64	7,55	7,47
5,5 „ „ + 4,5 „ „	7,94	7,96	7,86	7,76
5,75 „ „ + 4,25 „ „	8,14	8,17	8,06	7,95
6,0 „ „ + 4,0 „ „	8,29	8,32	8,19	8,08
6,5 „ „ + 3,5 „ „	8,51	8,54	8,40	8,26
7,0 „ „ + 3,0 „ „	8,68	8,72	8,56	8,40
7,5 „ „ + 2,5 „ „	8,80	8,84	8,67	8,50
8,0 „ „ + 2,0 „ „	8,91	8,96	8,77	8,59
8,5 „ „ + 1,5 „ „	9,01	9,06	8,86	8,67
9,0 „ „ + 1,0 „ „	9,09	9,14	8,94	8,74
9,5 „ „ + 0,5 „ „	9,17	9,22	9,01	8,80
10,0 „ „ + 0,0 „ „	9,24	9,30	9,08	8,86

$^1/_{20}$ mol. Borax mit 0,1 n-NaOH [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	p_H bei 18° (Sörensen)	10° (Walbum)	40° (Walbum)	70° (Walbum)
10,0 ccm Borax + 0,0 ccm NaOH	9,24	9,30	9,08	8,86
9 " " + 1 " "	9,36	9,42	9,18	8,94
8 " " + 2 " "	9,50	9,57	9,30	9,02
7 " " + 3 " "	9,68	9,76	9,44	9,12
6 " " + 4 " "	9,97	10,06	9,67	9,28
5 " " + 5 " "	11,07	11,24	10,61	9,98

0,1 mol. Glykokoll (welches 0,1 n-NaCl enthält) und 0,1 n-HCl [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	p_H bei 18° (Sörensen)
0,0 ccm Glykokoll + 10 ccm HCl	1,04
1,0 " " + 9 " "	1,15
2,0 " " + 8 " "	1,25
3,0 " " + 7 " "	1,42
4,0 " " + 6 " "	1,645
5,0 " " + 5 " "	1,93
6,0 " " + 4 " "	2,28
7,0 " " + 3 " "	2,61
8,0 " " + 2 " "	2,92
9,0 " " + 1 " "	3,34
9,5 " " + 0,5 " "	3,68

0,1 mol. sek. Citrat mit 0,1 n-HCl [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	p_H
0,0 ccm Citrat + 10 ccm HCl	1,04
1,0 " " + 9 " "	1,17
2,0 " " + 8 " "	1,42
3,0 " " + 7 " "	1,925
3,33 " " + 6,67 " "	2,27
4,0 " " + 6,0 " "	2,97
4,5 " " + 5,5 " "	3,36
4,75 " " + 5,25 " "	3,53
5,0 " " + 5,0 " "	3,69
5,5 " " + 4,5 " "	3,95
6,0 " " + 4,0 " "	4,16
7,0 " " + 3,0 " "	4,45
8,0 " " + 2,0 " "	4,65
9,0 " " + 1,0 " "	4,83
9,5 " " + 0,5 " "	4,89
10,0 " " + 0,0 " "	4,96

0,1 mol. sek. Citrat mit 0,1 n-NaOH [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	p_H bei 18° (Sörensen)	10° [Walbum (6)]	40° [Walbum (6)]	70° [Walbum (6)]
10,0 ccm Citrat + 0 ccm NaOH	4,96	4,93	5,04	5,14
9,5 „ „ + 0,5 „ „	5,02	4,99	5,10	5,20
9,0 „ „ + 1,0 „ „	5,11	5,08	5,19	5,29
8,0 „ „ + 2,0 „ „	5,31	5,27	5,39	5,49
7,0 „ „ + 3,0 „ „	5,57	5,53	5,64	5,75
6,0 „ „ + 4,0 „ „	5,97	5,94	6,04	6,15
5,5 „ „ + 4,5 „ „	6,33	6,30	6,41	6,51

0,1 mol. Glykokoll (welches 0,1 n-NaCl enthält) und 0,1 n-NaOH [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	18°	10°	40°	70°
9,75 ccm Glykokoll + 0,25 ccm NaOH	8,24	—	—	—
9,5 „ „ + 0,5 „ „	8,575	8,75	8,12	7,48
9 „ „ + 1 „ „	8,93	9,10	8,45	7,79
8 „ „ + 2 „ „	9,36	9,54	8,85	8,16
7 „ „ + 3 „ „	9,71	9,90	9,18	8,45
6 „ „ + 4 „ „	10,14	10,34	9,58	8,82

$^1/_5$ mol. Borsäure und $^1/_{20}$ mol. Borax [Palitzsch (4)].

Zusammensetzung	p_H	Indikator
0,3 ccm Borax + 9,7 ccm Borsäure	6,77	Neutralrot, Phenolrot, Kresolrot (6,77–7,94)
0,6 „ „ + 9,4 „ „	7,09	
1,0 „ „ + 9,0 „ „	7,36	
1,5 „ „ + 8,5 „ „	7,60	
2,0 „ „ + 8,0 „ „	7,78	
2,5 „ „ + 7,5 „ „	7,94	
3,0 „ „ + 7,0 „ „	8,08	
3,5 „ „ + 6,5 „ „	8,20	Phenolphthalein, Thymolblau (8,20–8,98)
4,5 „ „ + 5,5 „ „	8,41	
5,5 „ „ + 4,5 „ „	8,60	
6,0 „ „ + 4,0 „ „	8,69	
7,0 „ „ + 3,0 „ „	8,84	
8,0 „ „ + 2,0 „ „	8,98	
9,0 „ „ + 1,0 „ „	9,11	
10,0 „ „ + 0,0 „ „	9,24	

0,05 mol. Borax und 0,1 mol. NaOH [Sörensen (2)].

Zusammensetzung	p_H	Indikator
9 ccm Borax + 1 ccm NaOH	9,36	
8 „ „ + 2 „ „	9,50	Thymolphthalein (9,50–9,97)
7 „ „ + 3 „ „	9,68	
6 „ „ + 4 „ „	9,97	
5 „ „ + 5 „ „	11,07	
4 „ „ + 6 „ „	12,37	

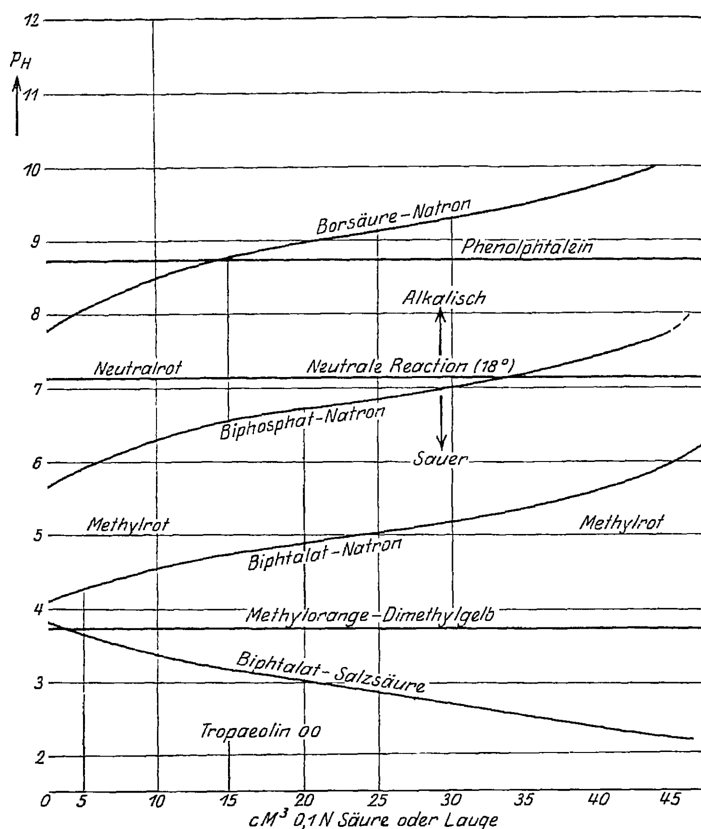


Abb. 16. Puffergemische nach CLARK und LUBS.

0,1 mol. Na_2CO_3 und 0,1 mol. HCl (KOLTHOFF).

20 ccm HCl + 50 ccm Na_2CO_3 bis 100 ccm	10,17	Thymolphthalein
15 „ „ + 50 „ „ „ „	10,35	
10 „ „ + 50 „ „ „ „	10,55	
5 „ „ + 50 „ „ „ „	10,86	Alizaringelb, Nitramin, Tropäolin 0
3 „ „ + 50 „ „ „ „	11,04	
0 „ „ + 50 „ „ „ „	11,36	

0,05 mol. Na_2HPO_4 und 0,1 mol. NaOH (SÖRENSEN).

	p_H	
9 ccm Na_2HPO_4 + 1 ccm NaOH	11,22	
$6^2/_3$ „ „ + $3^1/_3$ „ „	12,12	

0,15 mol. Na_2HPO_4 und 0,1 mol. NaOH [RINGER (6)].

Zusammensetzung	p_H	Indicator
15 ccm NaOH + 50 ccm Na_2HPO_4	10,97	
25 „ „ + 50 „ „	11,29	Tropäolin 0,
50 „ „ + 50 „ „	11,77	Alizaringelb,
75 „ „ + 50 „ „	12,06	Nitramin

Gebraucht man Gemische mit noch höherem p_H, so kann man am bequemsten 0,1 oder 1,0 n-NaOH mit carbonatfreiem Wasser entsprechend verdünnen. Aus dem Dissoziationsgrade läßt sich [OH′], also auch [H˙] und p_H berechnen. Die Lösungen nach CLARK und LUBS von Biphthalat mit Salzsäure oder Natronlauge werden nach ihrer Angabe durch Mischung von $^1/_5$ n-Lösungen bereitet. Da aber gewöhnlich keine $^1/_5$ n-HCl oder NaOH vorrätig ist, so kann man auch die entsprechende Menge 0,1 n-Lösung nehmen, wie ich dies in den Tabellen angegeben habe. Ich habe verschiedene Gemische nach CLARK und LUBS bei 18° nachkontrolliert und mit der Wasserstoffelektrode nie größere Unterschiede als 0,05 im p_H ausgedrückt gefunden.

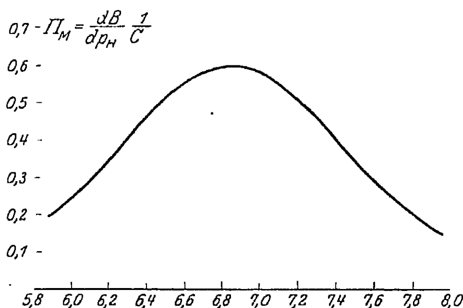


Abb. 17. Molekulare Pufferkapazität der Phosphatlösungen von CLARK.

Die Abhängigkeit der Pufferkapazität von der Zusammensetzung kann man leicht aus den Betrachtungen von VAN SLYKE (S. 23) ableiten. Von den CLARKschen Phosphatgemischen habe ich die molekularen Pufferkapazitäten bei verschiedenem p_H in Abb. 17 angegeben.

Die angeführten Verfasser haben ihre [H˙]-Bestimmungen mit der Wasserstoffelektrode bei 18 oder 25° vorgenommen. Bei diesen Gemischen ändert sich p_H nur wenig mit der Temperatur. Nicht empfehlenswert sind dahingegen Gemische von Ammoniak und Ammoniumchlorid, deren p_H nach HILDEBRAND (11) und BLUM (12) stark von der Temperatur abhängig ist.

Mc Ilvaine (13) hat den Wasserstoffexponenten von Gemischen 0,2-molaren sekundären Natriumphosphates und 0,1-molarer Citronensäure bestimmt. Man erhält hierdurch auch in der Nähe des Punktes, der der Reaktion von primärem Phosphat entspricht, eine gut puffernde Flüssigkeit (vgl. v. Slyke, S. 29). Zu wünschen ist es, daß die p_H-Werte der Gemische von Mc Ilvaine mit verdünnten Lösungen abermals bestimmt werden, da bei den von ihm gebrauchten Konzentrationen der Salzfehler eine ziemlich große Rolle spielen kann.

Gemische von 0,1 mol. Citronensäure mit 0,2 mol. sekundärem Natriumphosphat nach Mc Ilvaine.

0,1 mol. Citronensäure ccm	0,2 mol. Na_2HPO_4	p_H	0,1 mol. Citronensäure ccm	0,2 mol. Na_2HPO_4	p_H
19,60	0,40	2,2	9,28	10,72	5,2
18,76	1,24	2,4	8,85	11,15	5,4
17,82	2,18	2,6	8,40	11,60	5,6
16,83	3,17	2,8	7,91	12,09	5,8
15,89	4,11	3,0	7,37	12,63	6,0
15,06	4,94	3,2	6,78	13,22	6,2
14,30	5,70	3,4	6,15	13,85	6,4
13,56	6,44	3,6	5,45	14,55	6,6
12,90	7,10	3,8	4,55	15,45	6,8
12,29	7,71	4,0	3,63	16,47	7,0
11,72	8,28	4,2	2,61	17,39	7,2
11,18	8,82	4,4	1,83	18,17	7,4
10,65	9,35	4,6	1,27	18,73	7,6
10,14	9,86	4,8	0,85	19,15	7,8
9,70	10,30	5,0	0,55	19,45	8,0

Acree, Millon, Avery und Slagle (13) haben als allgemeine Pufferflüssigkeit folgendes Gemisch genommen:

1	molares	primäres Kaliumphosphat,
5/8	,,	Natriumformiat,
3/8	,,	Natriumacetat,
1	,,	Phenolsulfosaures Natrium,
1	,,	sek. Phosphat,
0,005	,,	Thymol (zur Sättigung).

Mit 0,5 molarem HCl bzw. NaOH bringt man die Flüssigkeit auf den gewünschten p_H, den man aus einer Kurve ableitet.

Darauf werden 10 ccm auf das doppelte Volumen verdünnt.

3. Ausführung der Bestimmung. Zunächst muß man sich über den zweckmäßigsten Indicator im Klaren sein. Man untersucht daher zunächst die Reaktion auf verschiedene Indicatorpapiere, wie Kongo-, Lackmus- oder Phenolphthaleinpapier, oder man versetzt kleine Flüssigkeitsmengen mit den verschiedenen Indicatoren. Findet man nun etwa, daß eine Flüssigkeit sauer gegen Phenolphthalein und schwach alkalisch gegen Lackmus reagiert, so muß ihr p_H in der Nähe von 7—8 liegen. Zur Bestimmung wird sich dann wahrscheinlich Neutralrot am besten eignen. Hierzu passend wählt man dann die Vergleichslösungen. Zu der eigentlichen Bestimmung nimmt man gewöhnliche farblose Reagen gläser, am liebsten von Jena oder Köln-Ehrenfeld, oder Pyrexglas, von möglichst gleichem Durchmesser. (Wenn man nur sehr kleine Mengen Flüssigkeit hat, so bringt man nach FELTON (14) einen Tropfen auf eine Porzellanplatte (Tüpfelplatte), fügt einen Tropfen Indicator hinzu und vergleicht die Farbe mit auf dieselbe Weise behandelten Puffermischungen.)

Zu je 10 ccm der Lösung gibt man etwas von dem Indicator, etwa einen Tropfen von der im 2. Kapitel angegebenen Konzentration, und behandelt die Vergleichslösungen genau gleichartig. Um die Farben der Lösungen miteinander zu vergleichen, benutzt man am besten Reagensglasgestelle, in denen die Gläschen schräg mit einem Winkel von 35—40° zur Senkrechten gegen einen weißen Hintergrund von Milchglasscheiben oder Papier stehen. Die Farben lassen sich nun auf zweierlei Arten beurteilen. Einmal kann man durch die Röhrchen gegen den hellen Hintergrund betrachten. Andererseits kann man auch durch das um etwa 35—40° gedrehte Gestell von unten nach oben sehen. Man muß stets so viel Vergleichslösungen bereitstellen, daß die Farbe der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht außerhalb der Reihe fällt, sondern stets zwischen zwei der Vergleichslösungen. Weiter müssen die Vergleichslösungen und die zu untersuchende Lösung mit gleichen Mengen (genau abzumessen) desselben Indicators versetzt sein. Bei einfarbigen Indicatoren ist die Konzentration von sehr großer Bedeutung. Bei zweifarbigen spielt sie keine so große Rolle, da man ja das Verhältnis zwischen der sauren und der alkalischen Form beurteilt. Es ist aber auch hier zweckmäßig, den Indicator nicht mit dem Tropfglas, sondern

aus einer kleinen Pipette zuzugeben. So wurden Untersch
zwischen verschiedenen colorimetrischen Bestimmungen
Phenolphthalein darauf zurückgeführt, daß der Indicator
einer Tropfflasche zugesetzt wurde. Auch für Thymolphthal
p-Nitrophenol und Nitramin u. a. gilt das Gleiche.

Weiter ist es wichtig, daß die zu untersuchende Flüssig
und die Vergleichslösungen gleichzeitig mit dem Indicator
setzt und nach kurzem Stehen beobachtet werden. Bei
schiedenen Indicatoren nimmt die Farbenintensität b
längeren Stehen ab. So ist Methylviolett in 0,1 n-HCl grün. N
15 Minuten ist die Farbe deutlich abgeschwächt und nach e
Stunde gänzlich verschwunden. Daher ist es zweckmäßig, sch
nach dem Zusatz des Indicators zu beobachten und zu vergleic
Günstig ist hierbei wiederum, daß die Zersetzungsgeschwindig
des Indicators von der Wasserstoffionenkonzentration abhä
sodaß also die Entfärbung der zu vergleichenden Lösunge
gleichem Sinne vor sich geht. Auch bei den im Wasser sch
löslichen Indicatoren muß man die Farbe schnell beobach
weil die Möglichkeit vorliegt, daß ein Überschuß eines solc
Indicators zunächst in kolloider Lösung bleibt, aber bald
geflockt wird. Dazu kommt, daß beim Ausflocken auch ein
der gelösten Form adsorbiert werden kann, so daß die Färb
unbestimmt wird. Gibt man z. B. zu 10 ccm einer prim
Phosphatlösung einen Tropfen 0,1 proz. Dimethylgelb und
obachtet sofort und nach 15 Minuten, so kann man deutlich se
daß beim Stehen die Farbe erheblich verblaßt ist, da der gr
Teil des Indicators ausgeflockt ist. In dieser Weise verha
sich besonders die wasserunlöslichen Azofarbstoffe. Sind sie
wasserlöslich, wie Methylorange und Tropäolin 00, so bleibt
Farbe für mehrere Tage konstant. Es ist aber doch nicht rats
die mit den Indicatoren versetzten Vergleichslösungen auf Vo
anzufertigen, weil bei den allermeisten Indicatoren die Färb
mit der Zeit sich doch ändert (besonders durch das Tageslic
Bei manchen Indicatoren ist die Färbung der alkalischen Lös
unbeständig. Phenolphthalein und Thymolphthalein werde
alkalischer Lösung allmählich in die farblose Carbonsäure ü
gehen. Auch die rotbraune Färbung des so sehr säureempf
lichen Nitramins geht beim Stehen in stark alkalischen Lösun
wieder in farblos zurück.

Ein Nachteil der Sulfonphthaleine von Clark und Lubs mit ihren brillanten Umschlagsfarben ist, daß einige derselben bei ihrem Umschlag einen ausgesprochenen Dichromatismus zeigen, besonders gilt das für Bromphenolblau und Bromkresolpurpur. Die Einzelheiten dieser Erscheinung haben wir eingehender im zweiten Kapitel besprochen (S. 53). Im allgemeinen geben die Indicatoren mit einem kleinen Intervall bei der colorimetrischen Bestimmung die besten Ergebnisse. Hier sind die Farbenumschläge bei geringen Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration viel schärfer, als wenn das Umschlagsgebiet ausgedehnter ist. Obgleich man bei der Anwendung von Indicatoren mit einem großen Umschlagsgebiete natürlich nur eine geringe Reihe von Indicatoren vorrätig zu haben braucht, um die Messung von jedem p_H vornehmen zu können, ist es doch besser, nur die Indicatoren mit kleinem Intervall zu verwenden. Die Gesamtzahl der Indicatoren, die nötig sind, um bei jedem in Frage kommenden p_H Bestimmungen auszuführen, wird freilich größer; aber zu gleicher Zeit wächst die Genauigkeit der Einzelbestimmung. So hat Lackmus oder Azolithmin ein Umschlagsgebiet von etwa 5—8 und Neutralrot und Phenolrot von 6,8—8,0. Beide Indicatoren kann man also bei p_H-Werten zwischen 6,8 und 8,0 verwenden, aber bei Neutralrot und Phenolrot ist der Umschlag viel deutlicher. Im allgemeinen beträgt die Genauigkeit einer colorimetrischen Bestimmung 0,1 im p_H. Bei sehr genauen Arbeiten kann man unter Benutzung von Vergleichslösungen, die nur um 0,1 im p_H voneinander abweichen, und mit geeigneten Indicatoren bis zu 0,05 p_H erkennen. Eine noch größere Genauigkeit läßt sich wohl kaum erzielen, da u. a. auch die in den Lösungen vorhandenen Elektrolyten die Färbungen etwas beeinflussen. Wie aus der Abb. 11 im 2. Kapitel (S. 41) ersichtlich, ist die absolute Farbenänderung eines Indicators bei geringen Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration am größten, bei dem p_H annähernd gleich p_{HJ} ist. Bei colorimetrischen Bestimmungen wird also derjenige Indicator den genauesten p_H geben, wenn der p_H der Lösung etwa seinem p_{HJ} gleichkommt, d. h. der gesuchte p_H muß ungefähr in der Mitte des Umschlagsgebietes des Indicators liegen. Liegt der gesuchte p_H mehr an den Endpunkten des Umschlagsintervalls, so wird die Farbe im allgemeinen minder scharf zu vergleichen sein. Dies gilt besonders für die zweifarbigen Indicatoren,

da man ja bei den einfarbigen Indicatoren keine Verhältniswerte beurteilt, sondern nur die absolute Menge einer einzigen Form. Bei den Sulfophthaleinen liegt der Höchstwert der Genauigkeit nicht bei $p_H = p_{HJ}$, sondern im Anfang des Umwandlungsintervalls. Die Ursache ist, daß die alkalische Farbe viel intensiver ist als die saure, gelbe. Eine geringe Menge der alkalischen Form neben der sauren ist daher schon empfindlich wahrnehmbar.

4. **Messung ohne Puffergemische.** L. J. GILLESPIE (15) hat eine Vereinfachung des colorimetrischen Verfahrens vorgeschlagen, indem er die Puffergemische vermeidet und einfach zwei Reagensgläser von gleichem Durchmesser benutzt, wobei man in das eine eine bestimmte Zahl Tropfen des rein sauren Indicators gibt. während das andere Glas mit so viel von der alkalischen Form desselben Indicators beschickt wird, daß die Gesamtzahl 10 Tropfen beträgt. In dieser Weise stellt man eine Reihe von Vergleichsfarben her. Den zu untersuchenden Stoff versetzt man dann gleichfalls mit 10 Tropfen des gleichen Indicators und vergleicht dessen Farbe in der Durchsicht mit der der beiden anderen Gläser welche hintereinandergehalten werden. Um eine gute optische Wirkung zu erzielen, ist es zweckmäßig, hinter die zu untersuchende Lösung eine Röhre mit dem gleichen Volumen Wasser aufzustellen Ich halte es aber für zweckmäßiger, an Stelle der Probierröhrchen kleine Zylinderchen oder Küvetten zu benutzen, die man auf einanderstellen kann. Das Prinzip des Verfahrens ist sehr ein fach. Jede Mischfarbe zwischen der sauren und der alkalischen Form entspricht einem gewissen p_H. Durch eine Änderung de Tropfenzahl in den beiden Röhrchen kann man das gesamte Umschlagsgebiet des Indicators durchlaufen. So entspricht z. B bei Methylrot

1 Tropfen alkalisch und 9 Tropfen sauer einem $p_H = 4{,}05$,
5 „ „ „ 5 „ „ „ $p_H = 5{,}0$,
9 „ „ „ 1 „ „ „ $p_H = 5{,}95$.

Später gab GILLESPIE (15) eine ausführliche Auseinandersetzung seines Verfahrens. Praktisch kann man nach ihm ruhi die folgende Gleichung anwenden:

$$p_H = p_{HJ} + \log \text{„Tropfenverhältnis"}.$$

GILLESPIE fand bei Gebrauch wässeriger Indicatorlösungen die folgenden Werte von p_{HJ} bei den angegebenen Temperaturen:

Nähere Bezeichnung	B.P.B.	M.R.	B.K.P.	P.R.	K.R.	T.B.
Zimmertemperatur	31°	30°	30°	29°	24°	24°
p_{HJ}	4,06	4,96	6,26	7,72	8,08	8,82
Stärke der Indicatorlösung %	0,008	0,003	0,012	0,004	0,008	0,008

Bei der Bestimmung von p_H mit den verschiedenen Indicatoren kann man von der folgenden Tabelle Gebrauch machen:

Tropfenverhältnis Säure/Alkali	p_H für jedes Röhrchenpaar						
	B.P.B.	M.R.	B.K.P.	B.T.B.	P.R.	K.R.	T.B.
1 : 9	3,1	4,05	5,3	6,15	6,75	7,15	7,85
1,5 : 8,5	3,3	4,25	5,5	6,35	6,95	7,35	8,05
2 : 8	3,5	4,4	5,7	6,5	7,1	7,5	8,2
3 : 7	3,7	4,6	5,9	6,7	7,3	7,7	8,4
4 : 6	3,9	4,8	6,1	6,9	7,5	7,9	8,6
5 : 5	4,1	5,0	6,3	7,1	7,7	8,1	8,8
6 : 4	4,3	5,2	6,5	7,3	7,9	8,3	9,0
7 : 3	4,5	5,4	6,7	7,5	8,1	8,5	9,2
8 : 2	4,7	5,6	6,9	7,7	8,3	8,7	9,4
8,5 : 1,5	4,8	5,75	7,0	7,85	8,45	8,85	9,55
9 : 1	5,0	5,95	7,2	8,05	8,65	9,05	9,75
% Indicatorlösung	0,008	0,008	0,012	0,008	0,004	0,008	0,008
ccm 0,1 n-NaOH auf 0,1 g Indicator	1,64	—	2,78	1,77	3,10	2,88	2,38
Saure Farbe herstellen mit HCl	0,05 n	0,05 n	0,05 n	0,05 n	0,05 n	2% KH_2PO_4	2% KH_2PO_4
Menge Säure auf 10 ccm, um saure Farbe herzustellen	1 ccm	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.

B.P.B. = Bromphenolblau. M.R. = Methylrot. B.K.P. = Bromkresolpurpur. B.T.B. = Bromthymolblau. P.R. = Phenolrot. K.R. = Kresolrot. T.B. = Thymolblau.

GILLESPIE gebraucht zur Bestimmung Röhrchen von 1,5 ccm und 15 cm Länge. Immer hat man ein paar Röhrchen hintereinander, in die zusammen 10 Tropfen Indicatorlösung gebracht werden. In dem einen Röhrchen hat der Indicator die vollständig saure Färbung, in dem anderen die völlig alkalische Färbung.

In alle Röhrchen gibt man gleich viel Flüssigkeit, nämlich 5—6 ccm. Zu der zu untersuchenden Lösung setzt man 10 Tropfen

Indicatorlösung und bringt die Röhrchen in den sogenannten Komparator (vgl. Abb. 18).

In einer anderen Mitteilung beschreibt GILLESPIE (15) ein einfaches Colorimeter, das bei der Bestimmung gebraucht werden kann. Obwohl die Grundlage, auf der die Vorrichtung beruht, sehr einfach ist, schien es mir praktisch weniger geeignet.

A und *C* stehen fest. *B* ist längs einer Skalenteilung beweglich, die mittels eines Zeigers an *B* befestigt ist. Die Nadel kann sich zwischen 0 und 100 einstellen. Die angesäuerte Indicatorlösung von geeigneter Stärke kann in *B* und die alkalische von derselben Stärke in *C* eingefüllt werden. Das Röhrchen *A* dient dazu, die zu untersuchende Flüssigkeit aufzunehmen, wenn diese gefärbt oder trübe ist. In diesem Falle bringt man in Röhrchen *D* ebensoviel Wasser, als man in *A* von der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht hat.

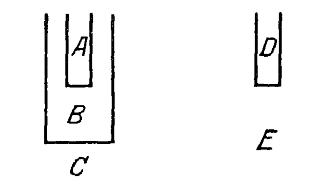


Abb. 18. Colorimeter nach GILLESPIE.

In *E* bringt man die zu untersuchende Lösung, wobei man so viel Indicator zusetzt, daß die Konzentration dieselbe ist wie in *B* und *C*. Man bewegt *B* so lange, bis die Färbungen in beiden Vorrichtungen dieselben sind und liest dann auf der Skalenteilung das Verhältnis der sauren Farbe zur alkalischen ab.

ERNEST VAN ALVINE (16) wendet auch den Grundsatz von GILLESPIE an, gebraucht aber ein anderes Colorimeter. Gleichzeitig gibt er eine Kurve, worin das Verhältnis der sauren Form zur alkalischen $\left(\text{oder } \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ auf der Ordinate angebracht ist, während auf der Abszisse für verschiedene Indicatoren der zugehörige p_H abgelesen werden kann. Wenn $p_{H,J}$ bekannt ist, kann man diese Werte von p_H auch unmittelbar berechnen:

$$p_H = p_{H,J} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Auf diesem Grundsatze beruht übrigens auch das hierunter zu besprechende Verfahren von MICHAELIS mit einfarbigen Indicatoren.

Da die von VAN ALVINE angegebene Kurve ohne weitere Berechnung den p_H bei verschiedenen Indicatoren abzulesen gestattet, übernehme ich dieselbe (Abb. 19).

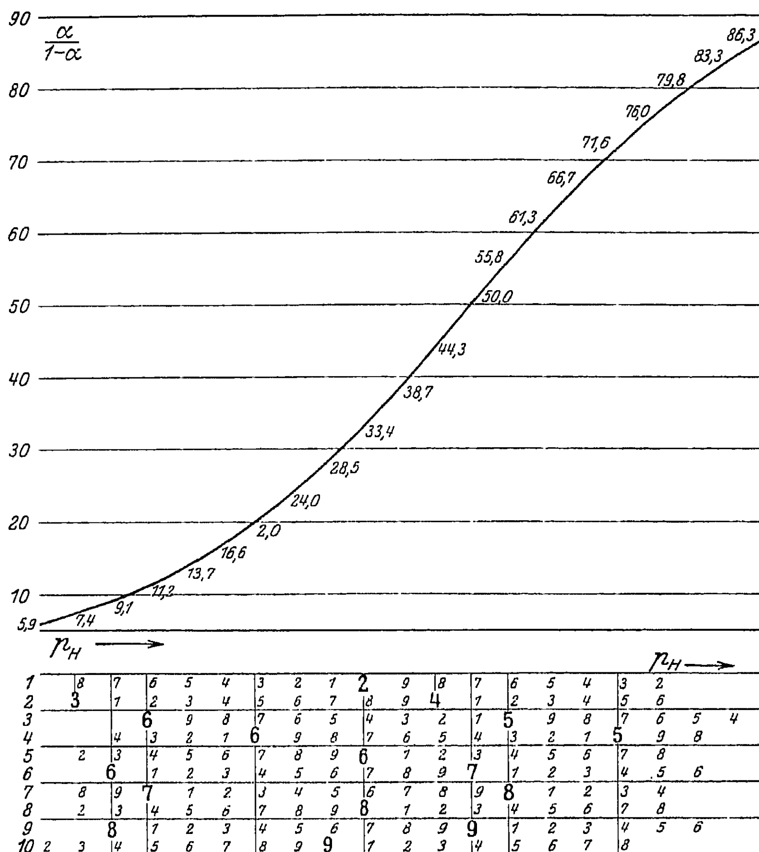


Abb. 19. 1 Thymolblau; 2 Bromphenolblau; 3 Methylrot; 4 Propylrot; 5 Bromkresolpurpur; 6 Bromthymolblau; 7 Phenolrot; 8 Kresolrot; 9 Thymolblau; 10 Kresolphthalein.

Beispiel: $\frac{\alpha}{1-\alpha} = 38{,}7$; dann ist

p_H bei Verwendung von Thymolblau	2,9	(Umschlag in saurer Lösung)
„ „ „ „ „	8,8	(„ in alkalischer „)
„ „ „ „ Bromphenolblau	3,9	
„ „ „ „ Methylrot	5,3	
„ „ „ „ Bromkresolpurpur	6,1	

Ich bemerke hierbei, daß weder GILLESPIE noch VAN ALVINE einen direkten Beweis geliefert haben, daß man die Gleichung:

$$p_H = p_{HJ} + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

die allein für einbasische Indicatoren gilt, auch bei den zweibasischen Phenolsulfonphthaleinen anwenden kann. Ein experimenteller Beweis wäre erwünscht.

Das Prinzip des Verfahrens hat bereits BJERRUM benutzt, um die Dissoziationskonstante eines Indicators zu bestimmen. Ebenso benutzte ich es (30), um auf einfachem Wege den Wasserstoffexponenten von Trinkwasser mit Neutralrot als Indicator zu bestimmen. Ich nahm hierfür zwei gut verschließbare, mit Canadabalsam aneinandergekittete Keile. Der eine derselben wurde mit einer Lösung von 0,5 : 100 000 Neutalrot in 0,1 n-Essigsäure gefüllt, in der anderen füllte ich eine Lösung des Indicators 1 : 100 000 in etwa 0,1 n-NH_3 mit 50% Glycerin, dessen Zusatz nötig ist, um zu verhindern, daß der Indicator allmählich ausflockt. An der einen Seite dieses einfachen Apparates sind eine Skala und eine Blende angebracht, die es gestatten, den Inhalt an einer kleinen Strecke scharf zu beobachten. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einen Zylinder mit flachem Boden oder in eine Küvette gegossen und mit so viel Indicator versetzt, daß die Farbentiefe bei der Durchsicht gleich der im geschilderten Apparate ist. Die Farben werden gegen einen weißen Hintergrund beurteilt.

Man verschiebt nun die Blende so lange, bis die beobachtete Farbe im Gläschen mit der des Gesichtsfeldes übereinstimmt. Wenn nun die Skala vorher mit Pufferlösungen von bekannten Wasserstoffexponenten geeicht ist, so kann man direkt den Wert für p_H ablesen. Dieser Apparat ist sehr gut brauchbar, um bei der Wasseruntersuchung gleich an Ort und Stelle den Wert für p_H festzustellen, da man nicht viel andere Instrumente dazu gebraucht. Es bedarf keiner langen Auseinandersetzung, daß das Instrument sich leicht auch für andere Indicatoren, wie Methylrot, Methylorange u. dgl., einrichten läßt, um dann z. B. bei der Schnelluntersuchung von physiologischen Flüssigkeiten, wie Harn u. dgl. gute Dienste zu tun. Nur Phthaleine kann man nicht verwenden, weil ihre alkalischen Lösungen nicht haltbar sind.

L. MICHAELIS hat zusammen mit A. GYEMANT und R. KRÜGER (17) ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem man mit ein-

farbigen Indicatoren die Wasserstoffzahl ohne Puffermischungen bestimmen kann. Die Grundlage ist sehr einfach. Wenn wir wieder von einer Indicatorsäure HJ, welche die gefärbten J-Ionen liefert, ausgehen, so wissen wir, daß

$$[H^\cdot] = \frac{[HJ]}{[J']} \times K_{HJ}.$$

Die J-Ionen bestimmen nur den Farbgrad F der Lösung. Wenn letzterer bestimmt ist, so ist auch [HJ] = [1 — F] bekannt, wenn nämlich eine bekannte Menge Indicator zu der Flüssigkeit gefügt ist. Die Ableitung von p_H geschieht dann nach folgender Gleichung:

$$p_H = p_{HJ} + \varphi,$$

$$\varphi = \log \frac{F}{1 - F}.$$

Auf S. 204 ihrer Abhandlung geben die Verfasser eine Tabelle, welche die Abhängigkeit von φ des Farbgrades F angibt.

Die Funktion φ des Farbgrades F (nach MICHAELIS und GYEMANT).

F	φ	F	φ	F	φ	F	φ
0,002	— 2,69	0,01	— 2,00	0,10	— 0,95	0,50	+ 0,00
0,004	— 2,40	0,015	— 1,80	0,14	— 0,79	0,60	+ 0,20
0,006	— 2,22	0,025	— 1,60	0,18	— 0,65	0,70	+ 0,38
0,008	— 2,07	0,04	— 1,38	0,20	— 0,59	0,80	+ 0,60
0,010	— 2,00	0,06	— 1,20	0,25	— 0,47	0,85	+ 0,75
		0,08	— 1,06	0,35	— 0,25		
		0,10	— 0,95	0,40	— 0,18		
				0,50	0,00		

Die verwendeten Indicatoren sind folgende (vgl. zweites Kapitel, S. 44 und 55):

a) β-Dinitrophenol 1, 2, 6; gesättigte wässerige Lösung. Meiner Erfahrung nach ist es besser, eine 0,1 proz. Lösung in verdünntem Alkohol zu verwenden (vgl. zweites Kapitel). Bester Anwendungsbereich nach MICHAELIS zwischen p_H 1,7 bis 4,4; nach meiner Feststellung zwischen p_H 2,4 bis 4.

b) α-Dinitrophenol 1, 2, 4; gesättigte wässerige Lösung. Ich verwende eine 0,1 proz. Lösung in verdünntem Alkohol. Bester Anwendungsbereich nach MICHAELIS zwischen p_H 2,0 bis 4,7; nach meiner Feststellung zwischen p_H 2,6 bis 4,4.

c) γ-Dinitrophenol 1, 2, 5; gesättigte wässerige Lösung. Ich verwende eine 0,1 proz. Lösung in verdünntem Alkohol. Meiner Erfahrung nach liegt der beste Anwendungsbereich zwischen p_H 4,0 bis 5,8.

d) p-Nitrophenol: Ich verwende eine 0,3 proz. wässerige Lösung. Bester Anwendungsbereich nach MICHAELIS zwischen p_H 4,7 bis 7,9, nach mir zwischen p_H 5,6 bis 7,6.

e) m-Nitrophenol: Ich verwende eine 0,3 proz. wässerige Lösung. Bester Anwendungsbereich nach MICHAELIS zwischen p_H 6,3 bis 9,0, nach mir zwischen p_H 6,6 bis 8,6.

f) Phenolphthalein: MICHAELIS verwendet eine 0,04 proz. Lösung in 30 proz. Alkohol; ich gebrauche eine 0,1 proz. Lösung in 50 proz. Alkohol. Bester Anwendungsbereich nach MICHAELIS zwischen p_H 8,5 bis 10,5, nach mir zwischen p_H 8,2 bis 10,0.

g) m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Salicylgelb): Ich verwende zwei Lösungen; zwischen p_H 10 bis 11 eine 0,1 proz. Lösung in Alkohol; zwischen p_H 11 bis 12 eine 0,025 proz. Lösung in 25 proz. Alkohol.

Die folgenden Betrachtungen über die Menge des hinzufügenden Indicators beziehen sich auf die von MICHAELIS und GYEMANT angegebenen Konzentrationen.

Eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung, z. B. 5 oder 10 ccm, werden aus einer Pipette mit so viel der geeigneten Indicatorlösung versetzt, daß eine ganz schwache Färbung entsteht. Die Menge Indicatorlösung kann, wenn nötig, bis zu 1 ccm betragen, im allgemeinen ist es besser, nur bis zu 0,5 oder 0,1 ccm zu gehen. Die verwandte Menge muß genau abgelesen werden.

Von den Indicatoren muß man denjenigen nehmen, welcher der Bedingung genügt, daß er in einer Menge von 0,2 bis höchstens 1 ccm eine zwar schon deutliche, aber nicht zu starke Färbung erzeugt.

Ich verwende immer 0,1 bis 0,2 ccm von den von mir angegebenen Indicatorlösungen auf 10 ccm Lösung.

Nunmehr füllt man in ein zweites Reagensglas 4 bzw. 9 ccm einer ungefähr 0,01 n-Natronlauge. Für die Indicatoren α-, β- und γ-Dinitrophenol kann man nach meiner Erfahrung dafür ebensogut Leitungswasser verwenden. Nun gibt man von dem gleichen Indicator so viel zu, daß die Farbe zunächst angenähert gleich der im ersten Röhrchen ist. In der Regel wird man hierzu eine

passende, etwa zehn- oder zwanzigfache Verdünnung der Indicatorstammlösung verwenden, welche man am besten aus einer in 0,01 ccm verteilten Bürette entnimmt. Dann füllt man mit dem Lösungsmittel (0,01 n-Lauge oder Wasser) zu dem Gesamtvolumen des ersten Röhrchens auf. Das Verhältnis der Indicatormenge in der farbgleichen Lauge und der zu untersuchenden Lösung ist dem Farbgrad F gleich (vgl. Tabelle S. 133).

Viel einfacher gestaltet sich die Bestimmung mittels fertiger Indicatorreihen, die nach MICHAELIS mindestens viele Monate lang haltbar sind. Die p_H-Abstufungen von Röhrchen zu Röhrchen betragen je 0,2 p_H. Aus der Gleichung:

$$p_H = p_{HJ} + \log \frac{F}{1 - F}$$

kann man für jeden Indicator und für jeden gewünschten p_H einfach berechnen, wieviel von der völlig alkalischen Indicatorlösung man in das Vergleichsröhrchen geben muß, wenn man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit immer dieselbe Menge Indicator hinzufügt. Die Farbenvergleichung kann zweckmäßig im Komparator (von HURWITZ. MEYER und OSTENBERG, vgl. auch S. 141) geschehen.

Zu bemerken ist jedoch, daß nach W. WINDISCH, W. DIETRICH und P. KOLBACH (18) und auch nach meiner Erfahrung die alkalischen Vergleichsindicatorlösungen nicht lange haltbar sind. WINDISCH (l. c.) hat daher für die verschiedenen Indicatoren Kaliumchromat resp. -bichromat resp. Mischungen beider Salzlösungen zur Vergleichung vorgeschlagen.

Ich (19) habe versucht, mit 2 Reihen Vergleichslösungen für verschiedene Indicatoren auskommen zu können und habe für α-Dinitrophenol und p-Nitrophenol eine Chromatlösung, für γ-Dinitrophenol, m-Nitrophenol und Salicylgelb eine Bichromatlösung gebraucht. Die Einzelheiten werden unten erwähnt.

Am besten ist jedoch die ursprüngliche Vorschrift von MICHAELIS, bei der man die Indicatorvergleichslösung bei der Messung frisch herstellt. Zur Berechnung von p_H aus φ muß man dann natürlich p_{HJ} kennen.

Der Wert von p_{HJ} ist vom Salzgehalt (vgl. bei Salzfehler S. 148) und von der Temperatur abhängig (S. 151). Den Ergebnissen von MICHAELIS und Mitarbeitern entnehme ich den Wert von p_{HJ}

bei einem Salzgehalt von etwa 0,05 bis 0,1 n bei einer Temperatur von etwa 15° und habe dabei zudem den Temperaturkoeffizienten, gültig zwischen 10 und 25°, angegeben. Ich (19) habe auch die Konstanten der verschiedenen Indicatoren bestimmt, und zwar mit Pufferlösungen, hergestellt nach der Vorschrift von CLARK.

p_{HJ} der Indicatoren von MICHAELIS bei 15° und Salzgehalt von 0,05 n.

Indicator	p_{HJ} nach MICHAELIS	nach KOLTHOFF	Änderung mit der Temperatur nach MICHAELIS
β-Dinitrophenol . . .	3,62	3,58	+ 0,006 (15—t°)
α- „ . . .	4,03	3,95	+ 0,006 (15—t°)
γ- „ . . .	5,12	5,15	+ 0,004 (15—t°)
p-Nitrophenol	7,22	7,03	+ 0,011 (15—t°)
m- „	8,30	8,30	+ 0,008 (15—t°)

Vergleichung mit Chromat- oder Bichromatlösungen, welche jahrelang haltbar sind.

Beim Vergleiche werden Röhrchen aus farblosem Glas mit flachem Boden verwendet; Aspirinröhrchen sind z. B. sehr geeignet. Nach der Auffüllung mit der Chromat- resp. Bichromatlösung schließt man mit einem Korke, nummert die Röhrchen und bewahrt sie in einem hölzernen im Innern geschwärzten Kästchen auf, in dem man passende Löcher zur Aufnahme der Röhrchen angebracht hat. Der Untergrund wird weiß gehalten, z. B. durch eine angebrachte Milchglasplatte oder ein Stück weißen Papiers. Man beurteilt die Farbstärke der Röhrchen durch Beobachtung von oben nach unten. Bei der Bestimmung von p_H in der zu untersuchenden Lösung nimmt man ein gleichartiges Röhrchen wie das, in dem sich jene Vergleichslösung befindet.

In das Röhrchen pipettiert man 10 ccm Flüssigkeit und fügt die in der Tabelle angegebene Menge Indicator hinzu. In der Tabelle ist auch die Anzahl ccm 0,1 proz. Kaliumchromats (KAHLBAUM) bezw. 0,1 proz. Kaliumbichromats angegeben, welche man in die Vergleichungsröhrchen bringt. Mit Wasser wird dann bis auf 10 ccm aufgefüllt.

Bei Phenolphthalein und Salicylgelb kann man aus der Farbintensität F nicht auf einfache Weise p_H berechnen. MICHAELIS und GYEMANT geben daher eine empirische Tabelle für

Tabelle für 15°.

ccm 0,1% K_2CrO_4 . .	0,3	0,45	0,7	1,1	1,5	1,8	2,3	3,1	3,7	4,0
entspricht p_H auf α-Dinitrophenol (0,2 ccm 0,1% Indicator auf 10 ccm)	2,95	3,18	3,35	3,55	3,75	3,95	4,15	4,35	4,60	—
entspricht p_H auf p-Nitrophenol (0,2 ccm 0,3% Indicator auf 10 ccm)	(5,62)	5,70	5,78	5,93	6,1	6,24	6,45	6,8	7,05	7,15
(0,1 ccm 0,3% Indicator auf 10 ccm)	—	—	—	—	—	7,13	7,36	7,55	—	—

Temperaturkorrektur für α-Dinitrophenol 0,006 (t—15°)
„ „ p-Nitrophenol 0,011 (15—t°)

ccm 0,1% $K_2Cr_2O_7$ . .	0,23	0,35	0,55	0,72	1,1	1,55	1,8	2,2	3,0
entspricht p_H auf γ-Dinitrophenol (0,2 ccm 0,1% Indicator auf 10 ccm).	3,95	4,05	4,25	4,45	4,65	4,85	5,05	5,25	5,45
entspricht p_H auf m-Nitrophenol (0,4 ccm 0,3% Indicator auf 10 ccm) .	7,0	7,2	7,5	7,7	7,9	8,1	8,3	8,5	—
entspricht p_H auf Salicylgelb (0,2 ccm 0,05% Indicator auf 10 ccm) .	—	—	—	(9,8)	10,20	10,46	10,6	10,84	11,28
(0,2 ccm 0,025% Indicator auf 10 ccm)	—	—	10,2	10,40	10,80	—	—	—	—

Temperaturkorrektur für γ-Dinitrophenol 0,004 (t—15°)
„ „ m- „ 0,008 (t—15°)
„ „ Salicylgelb 0,013 (t—15°)

Phenolphthalein und Salicylgelb an. Für Phenolphthalein hatte ich (20) früher auch die Werte bestimmt, jedoch keine genaue Übereinstimmung mit den Werten der genannten Forscher gefunden. Ich konnt aber auf andere Weise nachweisen, daß meine Werte richtig sind.

Tabelle für Phenolphthalein bei 18° C nach MICHAELIS.

F	p_H	F	p_H	F	p_H
0,01	8,45	0,21	9,20	0,65	10,0
0,030	8,60	0,34	9,40	0,75	10,2
0,069	8,80	0,45	9,60	0,845	10,4
0,120	9,00	0,55	9,80	0,873	10,5

Werte nach KOLTHOFF (20).

F	p_H	F	p_H
0,0076	8,2	0,16	9,0
0,019	8,4	0,25	9,2
0,039	8,6	0,39	9,4
0,079	8,8	0,54	9,6
—	—	0,7	9,8

Temperaturkorrektur nach MICHAELIS und GYEMANT 0,0110 (t—18°).

Für Salicylgelb gilt bei 20° folgende Tabelle.

Tabelle für Salicylgelb bei 20° nach MICHAELIS.

F	p_H	F	p_H
0,13	10,00	0,56	11,20
0,16	10,20	0,66	11,40
0,22	10,40	0,75	11,60
0,29	10,60	0,83	11,80
0,36	10,80	0,88	12,00
0,46	11,00	—	—

Schon vor dem Erscheinen der Abhandlung von MICHAELIS und GYEMANT hatte ich ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet und auch auf die zweifarbigen Indicatoren ausgedehnt. Bekanntlich entspricht jede Zwischenfarbe eines der letzteren Indicatoren einen bestimmten p_H. Wenn man nun Flüssigkeiten vorrätig hält, welche dieselbe Farbe haben wie der Indicator in seinem Umschlagsgebiete, so kann man mit Hilfe dieser Flüssigkeiten ohne Schwierigkeiten p_H bestimmen. Weil die meisten organischen Farbstoffe lichtempfindlich sind, so muß man zur Erhaltung von haltbaren Vergleichslösungen Mischungen von gefärbten anorganischen Salzen nehmen. Für die Indicatoren Neutralrot, Methylorange, Tropäolin 00 und für die alkalischen Zwischenfarben von Methylrot sind Mischungen von Ferrichlorid und Kobaltnitrat oder -chlorid sehr gut brauchbar. Die zu verwendende Ferrichloridlösung (Fe) enthält 11,262 g $FeCl_3$ 6 H_2O auf 250 ccm 1% Salzsäure. Die Kobaltlösung (Co) enthält 18,2 g krystallisiertes Kobaltnitrat, ferner auf 250 ccm 1% Salzsäure.

Bei der Bestimmung mit Neutralrot, Methylrot und Methylorange fügt man zu 10 ccm Flüssigkeit 0,2 ccm 0,05 proz. Indi-

catorlösung, bei Verwendung von Tropäolin 00 nimmt man 0,2 ccm 0,1 proz.

Tabelle nach KOLTHOFF (20).

Ferrichlorid (Fe) — Kobaltnitrat (Co) — Mischungen, deren Farbe dem angegebenen p_H entspricht.

Verhältnis Fe : Co	p_H Neutralrot	Methylrot	Methylorange	Tropäolin 00
0	—	5,19	3,05	1,98
0,1	6,98	—	3,22	—
0,3	7,12	5,29	3,52	2,13
0,5	7,24	5,50	3,72	2,22
0,75	7,37	5,57	3,92	2,29
1,0	7,60	5,62	4,00	2,31
1,5	7,80	5,70	4,19	2,41
2,0	7,93	5,75	4,30	2,46
3,0	—	5,81	4,50	2,52

Für die Vergleichung der Farben von Methylrot in Lösungen mit p_H kleiner als 5,2 kann man Mischungen von 0,004 n-Kaliumpermanganat und 0,01 n-Kaliumbichromat in 0,4 n-Schwefelsäure verwenden. Diese Vergleichslösungen sind jedoch nicht haltbar.

Für die Bestimmungen des p_H in sehr kleinen Flüssigkeitsmengen mit Indicatorpapieren vgl. Kap. 6, S. 189.

5. Gefärbte Lösungen. Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit gefärbt ist, muß man die Vergleichslösung mit irgendeinem Indicator möglichst auf dieselbe Färbung einstellen. Man kann hierfür natürlich auch Indicatoren gebrauchen, wenn letztere nur nicht bei dem zu erwartenden p_H gerade teilweise umgesetzt sind. Hat man z. B. eine gelbbraune Flüssigkeit mit einem $p_H = 7$, so kann man die Vergleichslösung unbedenklich mit Methylorange auf die gleiche Schattierung bringen. SÖRENSEN (2) hat eine Reihe von häufig verwendbaren Farbstoffen angegeben:

a) Bismarckbraun 0,2 g im Liter Wasser.

b) Helianthin 0,1 g in 800 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser, ebensogut zu ersetzen durch Methylorange 0,1 g im Liter Wasser.

c) Tropäolin 0 0,2 g im Liter Wasser.

d) Tropäolin 00 0,2 g im Liter Wasser.

e) Curcumin 0,2 g in 600 ccm 93 proz. Alkohols und 400 ccm Wasser.

f) Methylviolett 0,2 g im Liter Wasser.

Weiter haben sich als recht brauchbar erwiesen:

g) Methylenblau 0,1 g im Liter Wasser, und

h) Safranin 0,1 g im Liter Wasser.

Ist die zu untersuchende Lösung trübe, so wird man auch die Vergleichslösung auf denselben Trübungsgrad bringen, nach Sörensen, indem man sich eine Aufschwemmung von frischem Bariumsulfat durch Versetzung einer kleinen Menge 0,1 n-Bariumchlorid mit der gleichen Menge Kaliumsulfat bereitet. Ebensogut kann man eine reine Aufschwemmung von Talk oder Bolus gebrauchen, wenn diese Stoffe zuvor mit Säure ausgekocht und dann so lange mit Wasser umgeschüttelt und ausgewaschen sind, bis das Filtrat auf Methylrot nicht mehr sauer reagiert.

Henderson (21) verdünnt stark gefärbte Lösungen so weit, bis ihn die Farbe nicht mehr stört. Obgleich in Puffergemischen die Wasserstoffionenkonzentration nur wenig von der Gesamtkonzentration des Elektrolyten abhängt, so ändert sich doch bei großer Verdünnung der Dissoziationsgrad. Das Verfahren kann daher nur empfohlen werden, wenn die verlangte Genauigkeit nicht allzu groß ist.

Selbstverständlich sind colorimetrische Bestimmungen von p_H in gefärbten oder trüben Lösungen nicht sehr scharf. Man verwendet zweckmäßig bei solchen Bestimmungen Indicatoren, deren Farbe nicht mit der Färbung der Flüssigkeit übereinstimmt. So soll man z. B. bei gelben Lösungen Phenolsulfophthalein und kein p-Nitrophenol verwenden.

Manchmal läßt sich vorteilhaft der Kunstgriff anwenden, daß man die eine Form des Indicators mit Äther o. dgl. ausschüttelt. Die Menge der auszuschüttelnden Form hängt außer von den Teilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration ab, so daß sich die Farbentiefe der Ätherschicht mit der auf analoge Weise aus Vergleichslösungen erhaltenen Ätherschicht vergleichen läßt. Jodeosin ist hierfür ein sehr geeigneter Indicator, da dessen gefärbte Form gut ätherlöslich ist. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es möglich ist, eine so vollständige Reihe von Indicatoren aufzustellen, daß man nach diesem Verfahren jeden p_H mit genügender Genauigkeit bestimmen kann. Es ist nämlich selbstverständlich, daß das Umschlagsgebiet eines Indicators durch den Zusatz des Ausschüttelstoffes verändert wird.

Walpole (22) hat für gefärbte oder sehr trübe Flüssigkeiten einen sehr hübschen Kunstgriff angegeben, der aus nachstehender Abb. 20 klar wird.

A B C D sind kurze Glaszylinder mit flachen Böden, die in Hülsen von schwarzem Papier über einem hellerleuchteten Untergrund stehen. *A* enthält 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mit dem Indicator. *C* enthält 10 ccm Wasser. *D* enthält 10 ccm der zu untersuchenden Lösung ohne Indicator. *B* endlich enthält 10 ccm der Vergleichsflüssigkeit mit Indicator. Hierbei wird also die Eigenfarbe der Lösung ausgeschaltet. Abb. 21 gibt die An-

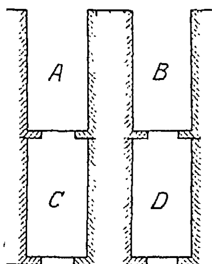
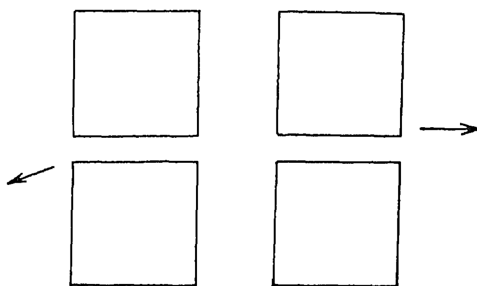


Abb. 20.


Abb. 21.

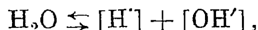
ordnung nach Clark und Lubs (5) und ist ohne weitere Erläuterung verständlich.

6. Fehlerquellen bei der colorimetrischen Bestimmung. a) Lösungen von sehr schwachen Säuren oder Basen oder geringer Mengen von starken Elektrolyten. Friedenthal (23), Salm (24) und Sörensen (2) behaupten, daß man eine Lösung auf die Anwesenheit von genügend Elektrolyten untersuchen muß, ehe man colorimetrisch bestimmt. Nach ihnen kann in Nicht-Puffergemischen der saure oder basische Charakter des Indicators eine Rolle spielen und so den Wert für p_H beeinflussen. Nach ihnen kann man also die p_H-Werte in reinem Wasser oder in reinen Salzlösungen starker Säuren oder Basen nicht auf diesem Wege bestimmen. Mit dieser Ansicht stimme ich nicht ganz überein. Die Abweichung hängt nur von dem benutzten Indicator ab. Nehmen wir einmal an, daß für die Untersuchung von ganz reinem Wasser ein saurer Indicator [HJ] gebraucht wird mit einer Dissoziationskonstante gleich 10^{-8}, so haben wir



$$HJ \rightleftarrows [H^{\cdot}] + [J'],$$

und berücksichtigen wir das folgende Gleichgewicht



$$H_2O \leftrightarrows [H^\cdot] + [OH'] ,$$

so erhalten wir die Gleichung

$$[J'] = [H^\cdot] - [OH'] ,$$

da die Flüssigkeit elektrisch neutral reagiert. Aus der Gleichu
für die Dissoziationskonstante von Säuren folgt dann, daß

$$\frac{[H^\cdot]\{[H^\cdot] - [OH']\}}{[HJ]} = K_{HJ} ,$$

oder

$$[H^\cdot]^2 = K_{HJ} \cdot [HJ] + K_{H_2O} .$$

Die Konzentration eines Farbenindicators beträgt gewöhnl
5—10 Tropfen 1 promill. Lösung auf 100 ccm entsprechend ei
Konzentration von HJ = etwa 10^{-6} molar. Wenn wir die
Wert in obenstehende Gleichung eintragen, finden wir

$$[H^\cdot]^2 = 10^{-8} \times 10^{-6} + 10^{-14} = 2 \times 10^{-14} ,$$

$$[H^\cdot] = 1{,}4 \times 10^{-7} .$$

In diesem ungünstigen Fall wird also der Wert für $[H^\cdot]$ ·
reinem Wasser 1,4 mal größer. Nun sind aber die halbempfi
lichen Indicatoren gewöhnlich Ampholyte, deren Dissoziatic
konstante kleiner als 10^{-8} ist. Also wird die Abweichung l
dann auch viel geringer.

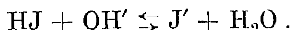
Anders liegt die Sache, wenn wir zu einer sehr verdünn
Laugenlösung Phenolphthalein geben oder zu einer sehr ·
dünnten sauren Lösung einer starken Säure viel Methylorar
weil diese Körper verhältnismäßig viel $[OH']$ oder $[H^\cdot]$ binc
Die colorimetrisch bestimmte Farbe stimmt nicht genau mit jc
der ursprünglich vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration ü
ein; man findet so einen zu kleinen Wert.

Das folgende Beispiel zeigt sehr deutlich an, daß wir ei
großen Fehler begehen können, wenn wir u. a. die sauren Ei
schaften von Phenolphthalein in einer sehr verdünnten Lau
lösung vernachlässigen.

Der Einfachheit halber nehmen wir mal an, daß das Phe
phthalein sich als einbasische Säure verhält und eine Dissoziati
konstante von 10^{-9} besitzt. Wie groß wird nun die Hydro
ionenkonzentration werden, wenn wir zu 10 ccm 0,0001 n-Nat

lauge 0,1 ccm 1 proz. Phenolphthaleinlösung setzen? Die letztere Menge entspricht einer Menge von 100 mg Indicator im Liter, also einer ungefähr 3×10^{-4} molaren Konzentration.

Die Indicatorsäure reagiert nun auf folgende Weise mit der Lauge:



$$HJ + OH' \rightleftarrows J' + H_2O .$$

Hieraus folgt, daß die Summe der Konzentrationen von [OH'] und [J'] gleich der Gesamtmenge an Lauge ist, wovon wir ausgingen, also

$$[OH'] + [J'] = 10^{-4} .$$

Da die gesamte Konzentration der Indicatorsäure 3×10^{-4} beträgt, ist die Konzentration des undissoziierten Teiles HJ:

$$[HJ] = 3 \times 10^{-4} - [J'] = 3 \times 10^{-4} - 10^{-4} + [OH']$$
$$= 2 \times 10^{-4} + [OH'] .$$

Da nun

$$K_{HJ} = 10^{-9} = \frac{[H^{\cdot}][J']}{[HJ]} = \frac{K_{H_2O}\{10^{-4} - [OH']\}}{[OH']\{2 \times 10^{-4} + [OH']\}} .$$

Wenn wir diese Gleichung auflösen, finden wir, daß $[OH'] = 5 \times 10^{-6}$ beträgt, während die Lösung, von der wir ausgingen, $[OH'] = 10^{-4}$ hatte. Der Fehler ist also sehr groß.

Über den sog. „Säurefehler" von m-Nitrophenol verweise ich auf die Veröffentlichung von L. MICHAELIS und A. KRÜGER (17) und die von KOLTHOFF (19).

7. Der Einfluß von neutralen Salzen. Aus den Untersuchungen von SÖRENSEN (2), SÖRENSEN und PALITZSCH (25), BOHDAN VON SZYSKOWSKI (26) und KOLTHOFF (27) folgt, daß neutrale Salze die Farbe des Indicators beeinflussen können, und zwar wird die Farbe der sauren Indicatoren nach der alkalischen Seite, die der alkalischen Indicatoren hingegen nach der sauren Seite hin verschoben. Verschiedene Theorien sind angegeben worden zur Erklärung des Salzfehlers, aber keine genügt zur quantitativen Deutung des Verhaltens von jedem einzelnen Indicator. Wir wollen daher nicht weiter auf diese Theorien eingehen.

Um einen Einblick von der Größe des Fehlers zu geben, führe ich die nachstehenden Beobachtungen von SÖRENSEN (2) an; er untersuchte 3 Lösungen von 0,1 n-Salzsäure. A war rein, B enthielt 0,1 n-KCl und C 0,3 n-KCl.

	p_H in A	B	C
berechnet	2,02	2,04	2,06
elektrometrisch	2,01	2,01	2,05
colorimetrisch mit Methylviolett	2,22	2,04	1,91
„ „ Mauvein	2,22	2,04	1,91
„ „ Methylgrün	2,28	2,05	1,89
„ „ Methanylgelb extra	1,99	2,04	2,04

Bei der Bestimmung von p_H in Seewasser haben SÖRENSEN und PALITZSCH vergleichende Versuche ausgeführt, einmal colorimetrisch, andererseits mit einer Wasserstoffelektrode. Sie fanden dabei, daß für die colorimetrische Methode folgende Korrekturen nötig sind:

a) p-Nitrophenol: Vergleichslösung Phosphatgemisch.

$35^0/_{00}$ Salz . . . — 0,12
$20^0/_{00}$ „ . . . — 0,08

b) Neutralrot: Vergleichslösung Phosphatgemisch.

$35^0/_{00}$ Salz . . . + 0,10
$20^0/_{00}$ „ . . . + 0,05

c) α-Naphtholphthalein: Vergleichslösung Phosphatgemisch.

$35^0/_{00}$ Salz . . . — 0,16
$20^0/_{00}$ „ . . . — 0,11

d) Phenolphthalein: Vergleichslösung Boraxgemisch.

$35^0/_{00}$ Salz . . . — 0,21
$20^0/_{00}$ „ . . . — 0,16

Die angeführten Zahlen geben die nötigen Korrekturen an. Hat man z. B. in einer Lösung mit $35^0/_{00}$ Salz mit Hilfe von Phenolphthalein $p_H = 8,4$ gefunden, so beträgt der wirkliche Wert 8,19. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß der Salzfehler proportional der Menge des Salzes ist. Ganz allgemein kann man die Korrektur unbedenklich fortlassen, solange die Konzentration nicht über 0,2 n steigt. Nur bei den sehr alkaliempfindlichen Indicatoren, wie Methylviolett, Mauvein, Methylgrün und einigen Sülfophthaleinen muß man die Korrektur stets anbringen.

S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH (28) bestimmten später auch den Salzfehler bei sehr geringem Salzgehalt. Die Korrektur kann in diesem Falle positiv und negativ sein. Bei der Beurtei-

lung ihrer Ergebnisse hat man darauf acht zu geben, daß etwaige Salzfehler sich auf die von ihnen verwendeten SÖRENSENschen Puffergemische beziehen.

Es ergab sich nun, daß der Salzfehler von Neutralrot bei geringeren Konzentrationen als $20^0/_{00}$ vernachlässigbar ist, dahingegen nicht von α-Naphtholphthalein und Phenolphthalein. Aus der graphischen Darstellungsweise ihrer Ergebnisse leite ich folgende Korrektionswerte ab.

Salzgehalt $^0/_{00}$	Korrektur für α-Naphtholphthalein	Korrektur für Phenolphthalein
0	+ 0,22	+ 0,22
2	+ 0,10 (Phosphatpuffer) + 0,04 (Boraxpuffer)	0,00
4	+ 0,06 (Phosphatpuffer) — 0,02 (Boraxpuffer)	— 0,04
10	— 0,03 (Phosphatpuffer) — 0,09 (Boraxpuffer)	— 0,10
20	— 0,17 (Phosphatpuffer) — 0,10 (Boraxpuffer)	— 0,16

McCLENDON (29) bestimmte den Salzfehler in Gemischen von Borsäure und Borax mit einer gesamten Salzkonzentration von höchstens 0,6 n für die Indicatoren o-Kresolsulfophthalein und α-Naphtholphthalein. Wenn die Salzkonzentration auf 0,5 n steigt, muß man für den gefundenen Wert eine Korrektur anbringen in Höhe von — 0,05; steigt die Konzentration der Salze auf 0,6 n, so muß die Korrektur — 0,10 betragen.

Für Phenolsulfophthalein fand ich (30) den Salzfehler gerade bei kleineren Salzkonzentrationen ziemlich groß. Dahingegen nahmen BRIGHTMAN, BEACHEM und ACREE (31) wahr, daß die Farbe wenig von der Salzkonzentration abhing, wenn letztere unter 0,05 n war. WELLS (32) untersuchte den Salzeinfluß auf Kresolsulfophthalein; aus seiner Untersuchung ergibt sich, daß der Fehler hier ziemlich groß werden kann. Dahingegen ergab sich aus eigenen Versuchen, daß der Salzfehler von Bromkresolsulfophthalein vernachlässigbar klein ist. Für Thymolsulfophthalein ist der Fehler zwischen $p_H = 8{,}0$ bis 9,8 ebenso groß wie für Phenolphthalein, zwischen $p_H = 1{,}2$ bis 2,8 ist er sehr gering.

Dahingegen ist der Salzfehler von Tetrabromphenolsulfophthalein gerade bei kleinen Salzkonzentrationen sehr groß. So

wurden sehr verdünnte, genau hergestellte Salzsäurelösungen mit Biphthalat-Salzsäure-Gemischen verglichen. 0,0004 n-Salzsäure ($p_H = 3,4$) hatte mit dem Indicator dieselbe Farbe wie eine Puffermischung von $p_H = 3,0-3,1$; also einer Wasserstoffionenkonzentration von ungefähr 0,001 n entsprechend! Fügte man zu der Salzsäurelösung so viel Natriumchlorid, daß dessen Konzentration 0,05 n entsprach, so wurde bei Vergleichung der richtige Wert von p_H gefunden, also von 3,4. War die Salzkonzentration 0,2 n, so entsprach die Farbe einem p_H von 3,6, bei Anwensenheit von 0,5 n-Salz einem p_H von 3,8.

Mit Essigsäure wurden entsprechende Ergebnisse wie mit Salzsäure erhalten. Man soll also bei der Verwendung von Tetrabromphenolsulfophthalein sehr darauf achten, daß die Salzkonzentration in der zu untersuchenden und der Vergleichslösung dieselbe ist.

Wie sich aus untenstehender Tabelle ergibt, sind die Salzfehler von Kongorot, Azolitmin und Tropäolin 0 so groß, daß diese Indicatoren nicht bei einer colorimetrischen Bestimmung angewendet werden dürfen. In einer eingehenden Untersuchung habe ich den Salzfehler verschiedener noch nicht untersuchter Indicatoren bestimmt. Zu bemerken ist, daß für die Untersuchung der Indicatoren zwischen Bromkresolpurpur und Nitramin Pufferlösungen mit Salz verwendet wurden, in denen der p_H mit der Wasserstoffelektrode bestimmt war. Dahingegen gebrauchte ich für die Indicatoren zwischen Tropäolin 00 und Bromkresolpurpur frisch bereitete Salzsäurelösungen und berechnete in diesen Lösungen mit Salz den Wasserstoffexponenten unter Anwendung der Regel, daß der Dissoziationsgrad der Salzsäure im Salzgemische demjenigen gleich ist, welcher zu der gesamten Elektrolytkonzentration gehört. In derselben Weise sind die Salzfehler von Nitramin und Tropäolin 0 bei Verwendung von sehr verdünnter Natronlauge abgeleitet.

Salzfehler der Indicatoren nach KOLTHOFF (33).

Indicator	Zugefügtes Salz	Salzkonzentration	Korrektur in p_H	Bemerkungen
Tropäolin 00 . . .	KCl	0,1 n	− 0,05	Sehr geeigneter Indicator
„	„	0,25 n	− 0,01	NaCl hat denselben Einfluß wie KCl
„	„	0,5 n	+ 0,06	
„	„	1	+ 0,23	

Indicator	Zugefügtes Salz	Salzkonzentration	Korrektur in p_H	Bemerkungen
Thymolblau (bei der Zwischenstufe p_H = 1,2 bis 2,8) . .	KCl	0,1 n	— 0,06	Sehr geeigneter Indicator
,,	,,	0,2 n	— 0,06	NaCl wie KCl
,,	,,	0,5 n	— 0,04	
,,	,,	1,0 n	+ 0,05	
Methylorange . .	,,	0,1 n	— 0,08	Sehr geeigneter Indicator
,,	,,	0,25 n	— 0,08	NaCl ungefähr wie KCl
,,	,,	0,5 n	+ 0,02	
,,	,,	1 n	+ 0,23	
Dimethylgelb . .	,,	0,1 n	— 0,08	Wie Methylorange. Indicator nicht geeignet; schnell bei größerer Salzkonzentration ausgeflockt
Bromphenolblau .	,,	0,1 n	— 0,05	Bei geringer Salzkonzentration großer Fehler. Nicht geeignet für die Untersuchung sehr verdünnter Elektrolytlösungen
,,	,,	0,25 n	— 0,15	
,,	,,	0,5 n	— 0,35	
,,	,,	1 n	— 0,35	
Kongorot	NaCl	0,1 n	0,0	Ungeeignet für colorimetrische Bestimmungen
,,	,,	0,2 n	— 0,25	
,,	,,	0,5 n	— 0,55	
,,	,,	1 n	— 0,9	
Bromkresolpurpur	,,	0,5 n	— 0,25	Geeigneter Indicator
Methylrot	,,	0,5 n	+ 0,1	Sehr geeigneter Indicator
p-Nitrophenol . .	,,	0,5 n	— 0,05	,, ,, ,,
Azolitmin	,,	0,5 n	— 0,55	Ungeeigneter Indicator. Bei anderen Salzkonzentrationen ebenfalls sehr große Fehler
Phenolrot	,,	0,5 n	— 0,15	Bei sehr geringem Salzgehalt ändert die Korrektur das Vorzeichen
Brillantgelb . . .	,,	0,5 n	0,0	Geeigneter Indicator
Phenolphthalein .	,,	0,5 n	— 0,17	,, ,,
Thymolblau (in der Zwischenstufe 8,0-9,6)	,,	0,5 n	— 0,17	,, ,,
Nitramin.	KCl	0,1 n	— 0,06	,, ,,
,,	,,	0,25 n	— 0,10	NaCl hat ungefähr denselben Einfluß
,,	,,	0,5 n	— 0,10	
,,	,,	1 n	— 0,16	
Tropäolin 0 . . .	,,	0,1 n	+ 0,38	Ungeeigneter Indicator
,,	,,	0,25 n	+ 0,44	
,,	,,	0,5 n	+ 0,53	
,,	,,	1 n	+ 0,62	

Zu bemerken ist noch, daß nach ZOLLER und HARPER (34) Phthalatpuffer zwischen p_H 2,2 und 3,0 mit Methylviolett einen violetten Niederschlag geben. In gleicher Weise verhalten sich Proteinstoffe.

Ich weise darauf hin, daß u. a. Phenol auch einen eigenartigen Einfluß auf verschiedene Indicatoren, wie auf Methylviolett, Dimethylgelb, ausübt.

MICHAELIS und GYEMANT (17) und MICHAELIS und KRÜGER (17) geben folgende Korrekturen für die von ihnen verwendeten Indicatoren.

Salzfehler der Indicatoren von MICHAELIS.

Indicator	0,5 n-Salz	0,15 n-Salz	0,1 n-Salz	0,05 n-Salz
α-Dinitrophenol	— 0,20	— 0,10	—	—
β- „	— 0,30	— 0,12	—	—
γ- „	— 0,13	— 0,07	—	—
p-Nitrophenol	— 0,05	0,00	—	—
m- „	— 0,16	— 0,11	— 0,10	— 0,05
Phenolphthalein	— 0,20	— 0,08	—	—

8. Der Einfluß von Proteinstoffen und ihren Abbauprodukten
Auch hier war es SÖRENSEN (2), der uns gezeigt hat, daß die eben genannten Stoffe in vielen Fällen die colorimetrische Bestimmung von p_H erschweren oder sogar unmöglich machen können. Das liegt daran, daß die Proteinstoffe infolge ihres amphoteren Charakters sowohl saure wie basische Farbstoffe binden können. Die meisten Azo-Farbstoffe sind in diesem Falle völlig unbrauchbar, ebenso das Kongorot. Methylviolett und die verwandten Verbindungen werden nur wenig durch die in Rede stehenden Stoffe beeinflußt. Die Phthaleine geben gute Ergebnisse, wenn nur Abbauerzeugnisse in der Lösung anwesend sind; sind aber ungespaltene Proteinstoffe vorhanden, so sind sie auch nicht zu gebrauchen. Nur ein einziger Indicator, p-Nitrophenol, läßt sich in allen Fällen gut verwenden. Wie schon SÖRENSEN (2) betonte, scheint der Einfluß der proteinartigen Stoffe um so geringer zu sein, je einfacher der Indicator zusammengesetzt ist.

Aus der Arbeit von SÖRENSEN (2) führe ich einige Beispiele in nachstehender Zusammenstellung hier an. a ist eine Invertinlösung, die als Puffergemisch 6 ccm Citrat und 4 ccm Natronlauge enthält. b ist eine etwas angesäuerte 2 proz. Leimlösung, c is

eine schwach salzsaure, etwa 2 proz. Lösung von Witte-Pepton, d enthält schließlich eine 2 proz. Hühnereiweißlösung.

	p_H in a	b	c	d
Elektrometrisch	5,69	4,98	4,92	5,34
Colorimetrisch mit Alizarinsulfosäurenatrium . . .	5,85	5,97	5,75	5,61
„ „ Lacmoid	5,75	—	—	—
„ „ p-Nitrophenol . .	5,75	—	—	5,39

Wie Sven Palitzsch (35) anzeigte, ist der Proteinfehler von Methylrot nur sehr gering. Dies geht u. a. aus folgenden Messungen mit etwa 2% natürlichem Hühnereiweiß in verdünnter Salzsäurelösung hervor:

p_H elektrisch	p_H colorimetrisch	Δ elektrisch-colorimetrisch
4,99	4,75	+ 0,24
5,16	4,90	0,18
5,53	5,27	0,26
5,60	5,39	0,21
5,68	5,41	0,27
5,70	5,48	0,27

Auch in den folgenden Proteinlösungen ist der Salzfehler von Methylrot gewöhnlich nur gering:

Art der Lösung	p_H elektr.	p_H colorim.	Δ elektr.-colorim.
1 proz. salzsaure Caseinlösung + Phosphat . . .	5,66	5,58	+ 0,08
Salzsaure Lösung von hydrolysiertem Serum + Phosphat	**4,73**	**5,83**	**— 1,1**
Wie vorhin mit mehr HCl	**3,96**	**4,75**	**— 0,79**
2 proz. salzsaure Caseinlösung, teilweise durch Pepsin zersetzt	5,57	5,48	+ 0,09
2 proz. Witte-Peptonlösung in Salzsäure mit 0,1 n NaCl	4,88	4,91	— 0,03
Wie vorige Lösung	4,83	4,83	0,00
2% Hühnereiweiß, teilweise durch Pepsin zersetzt .	5,63	5,58	+ 0,05
Wie vorige	5,27	5,19	+ 0,08
Wie vorige, aber noch weiter zersetzt	5,27	5,24	+ 0,03
2% Gelatinelösung + primäres Phosphat	5,57	5,51	+ 0,06
Wie vorige	5,17	5,17	0,00

Durch besondere Versuche wies SÖRENSEN nach, daß di
Verbindung von den Indicatoren mit Proteinstoffen langsam vo
sich geht. Wenn er z. B. 40 ccm 0,5 proz. Hühnereiweiß un
10 ccm n-Salzsäure mischte, änderte die Farbe von Tropäolin 0
sich allmählich von rot in gelb. Aus Messungen mit der Wasse
stoffelektrode ergab sich, daß die Wasserstoffionenkonzentratio
sich in dieser Zeit nicht geändert hatte. Aus Versuchen, welch
ich mit Milch ausführte, ergab sich, daß man den Proteinfehl
leicht auf folgende Weise nachweisen kann. Wenn man zu Milc
so viel Salzsäure hinzusetzt, daß p_H etwa 2 ist, so wird ein ei
fallender Tropfen Dimethylgelb oder Methylorange einen Auge
blick rot gefärbt. Nach dem Mischen wird diese Farbe jedoch gel

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die colorimetrisc
Methode zur Bestimmung von $[H^{\cdot}]$ im allgemeinen bei Abwese
heit von Proteinstoffen oder größeren Mengen Neutralsalze gu
Ergebnisse liefert.

Wenn man das Verfahren bei der Untersuchung von Lösu
gen anwenden will, welche Substanzen enthalten, deren Einfluß a
die Farbe der Indicatoren noch nicht untersucht ist (z. B. ve

Änderung des Indicatorexponenten zwischen 18 und 7
nach KOLTHOFF.

Indicator	Änderung ausgedrückt in		Verhältnis d. Dissoziation konstante b. 70° zu der bei 1
	p_H	p_{OH}	
Nitramin	— 1,45	0,0	1
Phenolphthalein . .	— 0,9 bis — 0,4	— 0,55 bis — 1,05	etwa 5
Thymolblau	— 0,4	— 1,05	2,5
α-Naphtholphthalein .	— 0,4	— 1,05	2,5
Curcumin	— 0,4	— 1,05	2,5
Phenolrot	— 0,3	— 1,15	2
Neutralrot	— 0,7	— 0,75	—
Bromkresolpurpur . .	0,0	— 1,45	1
Azolitmin	0,0	— 1,45	1
Methylrot	— 0,2	— 1,25	—
Lacmoid	— 0,4	— 1,05	2,5
p-Nitrophenol . . .	— 0,5	— 0,95	3,2
Methylorange	— 0,3	— 1,15	14
Dimethylgelb	— 0,18	— 1,17	15
Bromphenolblau . . .	0,0	— 1,45	1
Tropäolin 00	— 0,45	— 1,0	10
Thymolblau	0,0	— 1,45	1

Kolloiden, vielen organischen Stoffen), so muß man die Ergebnisse mit denen vergleichen, welche elektrometrisch erhalten werden. Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der Wasserstoffelektrode muß immer als Urverfahren betrachtet werden.

9. Der Einfluß der Temperatur. Im zweiten Kapitel (S. 65) haben wir den Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Indicatoren eingehend besprochen. Ich gebe daher oben nur die Änderung des Indicatorexponenten zwischen 18 und 70° wieder. (Tabelle S. 150.)

MICHAELIS und Mitarbeiter haben den Indicatorexponenten p_{HJ} der von ihnen angewendeten Indicatoren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Ihre Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt wiedergegeben.

p_{HJ} der Indicatoren von MICHAELIS bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	α-Dinitrophenol	β-Dinitrophenol	γ-Dinitrophenol	p-Nitrophenol	m-Nitrophenol
5°	4,13	3,76	5,21	7,33	8,43
10°	4,11	3,74	5,18	7,27	8,39
15°	4,08	3,71	5,15	7,22	8,35
20°	4,05	3,68	5,14	7,16	8,31
30°	3,99	3,62	5,09	7,04	8,22
40°	3,93	3,56	5,04	6,93	8,15
50°	3,88	3,51	4,99	6,81	8,07

Für Phenolphthalein beträgt der Temperaturkoeffizient 0,011 für 1°, und zwar muß die Korrektur bei höheren Temperaturen als 18° in Abzug gebracht werden. Für Salicylgelb ist der Temperaturkoeffizient 0,013, diese Korrektur muß bei höheren Temperaturen als 20° in Abzug gebracht werden.

10. Der Alkoholfehler. Im zweiten Kapitel (S. 73) haben wir schon den Einfluß von Alkohol auf die Empfindlichkeit von verschiedenen Indicatoren besprochen. Aus den Versuchsergebnissen habe ich die Korrekturen bei einem Alkoholgehalte zwischen 0 und 70 Vol.-% Alkohol berechnet und in untenstehender Tabelle vereinigt. Die Korrektionswerte beziehen sich auf eine Temperatur von 11—12° Obwohl der Temperaturkoeffizient ziemlich groß ist, können wir doch wohl bis zu einem Alkoholgehalt von 70 Vol.-% annehmen, daß die Tabelle für

Temperaturen zwischen 10 und 20° gilt. Wegen der Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Empfindlichkeitsverhältnisses der säureempfindlichen Indicatoren Phenolphthalein, Thymolblau und Thymolphthalein sind hier die angegebenen Werte ziemlich unsicher.

Die Korrekturen sind in derselben Weise angegeben, wie dies beim Salzfehler geschehen ist. Ein positives Zeichen bedeutet, daß man zum colorimetrisch ermittelten p_H den angegebenen Wert addieren muß, um den richtigen p_H zu erhalten. Im umgekehrten Falle muß man abziehen. Wenn z. B. die Korrektur für Methylorange in 50 proz. Alkohol — 1,2 ist, so bedeutet dies, daß man vom bestimmten p_H 1,2 abziehen muß, um den genauen Wert zu erhalten. Zu bemerken ist, daß die gleichempfindlichen Indicatoren, welche in wässeriger Lösung zwischen p_H 5—8 umschlagen, nicht in der Tabelle aufgenommen sind, weil wir zur Bestimmung des Alkoholfehlers noch keine Puffermischungen besitzen.

Alkoholfehler von Indicatoren ausgedrückt in p_H bei 12°.

Alkoholgehalt in Vol.-%	TB.	Tr. 00	BPB.	DG.	MO.	Curc.	Phph	TB.	Thph.	Tr. 0	
10%	0,00	— 0,06	+ 0,06	— 0,11	— 0,10	— 0,1	+ 0,06	+ 0,15	+ 0,1	+ 0,2	–
20 „	+ 0,02	— 0,23	+ 0,21	— 0,24	— 0,20	— 0,3	+ 0,10	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,25	–
30 „	+ 0,07	— 0,6	+ 0,35	— 0,48	— 0,47	— 0,4	+ 0,15	+ 0,5	+ 0,6	+ 0,3	–
40 „	+ 0,15	— 1,0	+ 0,38	— 0,8	— 0,9	— 0,5	+ 0,45	+ 0,7	+ 1,0	+ 0,5	–
50 „	+ 0,21	— 1,4	+ 0,38	—1,1	— 1,2	— 0,6	+ 1,0	+ 0,8	+ 1,3	+ 0,65	–
60 „	+ 0,25	— 1,7	+ 0,77	— 1,4	— 1,5	— 0,5	+ 1,6	+ 0,9	+ 1,6	+ 0,8	–
70 „	+ 0,30	— 1,9	+ 1,0	— 1,7	— 1,8	— 0,5	+ 2,2	+ 1,0	+ 1,9	+ 0,9	–

TB. = Thymolblau; Tr. 00 = Tropäolin 00; BPB. = Bromphenolblau DG. = Dimethylgelb; MO. = Methylorange; Curc. = Curcumin; Phph = Phenolphthalein; Thph. = Thymolphthalein; Tr. 0 = Tropäolin 0 Nitr. = Nitramin.

Literaturverzeichnis zum vierten Kapitel.

1. Michaelis, L.: Abderhaldens „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“ Bd. 3, S. 1337. 1910.
2. Sörensen, S. P. L.: Biochem. Zeitschr. Bd. 21, S. 131. 1909; Bd. 22 S. 352. 1909; Ergebn. d. Physiol. Bd. 12, S. 393. 1912.
3. Walpole: Journ. of the chem. soc. London Bd. 105, S. 2501. 1914
4. Palitzsch, Sven: Biochem. Zeitschr. Bd. 70, S. 333. 1915.

5. Clark, W. M. en Lubs: Journ. of bacteriol. Bd. 2, S. 1, 109, 191. 1917 (s. Clark: The Determination of Hydrogen Ions. Baltimore 1920).
6. Walbum: Cpt. rend. des séances de la soc. de biol. Bd. 83, S. 707. 1920.
7. Palitzsch, Sven: Biochem. Zeitschr. Bd. 70, S. 333. 1915.
8. Ringer, W. E.: Verlag. Physiol. Lab. te Utrecht Bd. 10, S. 109. 1909.
9. Dodge: Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 7, S. 29. 1915.
10. Sörensen, S. P. L.: Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 44, S. 161. 1905; Bd. 45, S. 217. 1906. — Lunge: Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 17, S. 195, 225, 265. 1904; Bd. 18, S. 520. 1905.
11. Hildebrand, J. H.: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 14, S. 351. 1908.
12. Blum: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 34, S. 123. 1912.
13. Mc Ilvaine: Journ. biol. Chem. Bd. 49, S. 183. 1921. — Acree, Mellon, Avery and Slagle: Journ. Inf. Dis. Bd. 29, S. 7. 1921.
14. Felton: Journ. biol. Chem. Bd. 46, S. 299, 1921.
15. Gillespie, L. J.: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 42, S. 742. 1920: Soil science Bd. 9, S. 115. 1920; Public. of the Massachusetts Institute of Technology 1921, Ser. 135, S. 399. 1921; vgl. auch Hatfield, W. D.: Journ. Amer. chem-soc. Bd. 45, S. 930. 1923.
16. van Alvine, Ernest: Soil science Bd. 10, S. 467. 1921.
17. Michaelis, L. und A. Gyemant: Biochem. Zeitschr. Bd. 109, S. 165. 1920. — Michaelis, L. und R. Krüger: Biochem. Zeitschr. Bd. 119, S. 307. 1921; Praktische Anwendung der Methode vgl. Michaelis, L.: Zeitschr. f. d. ges. experim. Medizin Bd. 26, S. 149. 1922; Dtsch. med. Wochenschr. Bd. 46, S. 1238. 1920; Bd. 47, S. 465, 673. 1920; Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 42, S. 75. 1921; Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Bd. 32, S. 194. 1921; Woch. f. Brauerei Bd. 38, S. 107. 1921.
18. Windisch, W., W. Dietrich, und P. Kolbach: Woch. f. Brauerei Bd. 39, S. 79. 1922.
19. Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. Bd. 60. 1923.
20. Ders.: Pharmac. Weekbl. Bd. 59, S. 104. 1922.
21. Henderson: Biochem. Zeitschr. Bd. 24, S. 40. 1910.
22. Walpole: Biochem. Journ. Bd. 5, S. 207. 1910; Bd. 7, S. 260. 1913; Bd. 8, S. 628. 1914; auch Hurwitz, S. H., K. F. Meyer, und Z. Ostenberg: Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. Bd. 13, S. 24. 1915.
23. Friedenthal: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 10, S. 113. 1904.
24. Salm: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 10, S. 341. 1904; Bd. 12, S. 99. 1906.
25. Sörensen und Palitzsch: Biochem. Zeitschr. Bd. 24, S. 381, 387. 1910.
26. van Szyzkowski, Bohdan: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 58, S. 420. 1907; Bd. 63, S. 421. 1908; Bd. 73, S. 269. 1910; vgl. auch Michaelis und Rona: Biochem. Zeitschr. Bd. 23, S. 61. 1910.
27. Kolthoff, I. M.: Chem. Weekbl. Bd. 13, S. 284, 1150. 1916; Bd. 15, S. 394. 1918.
28. Sörensen, S. P. L. und S. Palitzsch: Cpt. rend. du Lab. de Carlsberg Bd. 10, S. 252. 1911.

29. Mc Clendon: Journ. of biol. chem. Bd. 30, S. 265. 1917.
30. Kolthoff, I. M.: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 41, S. 114. 1921. — Massink, A.: Pharmac. Weekbl. Bd. 58, S. 1133. 1921.
31. Brightman, Beachem und Acree: Journ. of bacteriol. Bd. 5, S. 169. 1920.
32. Wells: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 42, S. 2160. 1920.
33. Kolthoff, I. M.: Rec. Trav. Chem. Bd. 41, S. 54. 1922.
34. Zoller und Harper: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 43, S. 914. 1921.
35. Palitzsch, S.: Cpt. rend. du Lab. de Carlsberg Bd. 10, S. 162. 1911.
36. Kolthoff, I. M.: Rec. Trav. Chem. Bd. 40, S. 775. 1921.
37. Kolthoff, I. M.: Rec. Trav. Chem. Bd. 42, S. 251. 1923.

Fünftes Kapitel.

Praktische Anwendung der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

1. Wasser.

a) Destilliertes Wasser (1). Destilliertes Wasser ist frei von Salzen; wenn es ganz rein wäre, würde $[H^\cdot]$ gleich 8×10^{-8} bei 18° sein ($[H^\cdot] = \sqrt{K_{H_2O}}$). In Wirklichkeit reagiert das Wasser immer sauer, weil es stets Spuren Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Normale Luft enthält ungefähr 0,3 Vol.-‰ Kohlensäure, während der Teilungskoeffizient der Kohlensäure zwischen einem Gasraum und Wasser ungefähr 1 : 1 ist. Wasser, das CO_2 aus der Luft bis zum Gleichgewicht aufgenommen hat, wird also 0,3 Vol.-‰ Kohlensäure, d. h. etwa 0,0000135 Mol. CO_2 enthalten. Weil die Dissoziationskonstante der Kohlensäure 3×10^{-7} ist, hat die genannte Lösung eine $[H^\cdot]$:

$$[H^\cdot] = \sqrt{1,35 \times 10^{-5} \times 3 \times 10^{-7}} = 2 \times 10^{-6},$$

$$p_H = 5,70.$$

In der Tat findet man, daß p_H von destilliertem Wasser um 5,5 schwankt. Man kann dies einfach nachweisen, indem man Methylrot hinzufügt. Dies wird vom destillierten Wasser gewöhnlich auf Zwischenfarbe gefärbt.

Aus dem Obenstehenden ergibt sich, daß die $[H^\cdot]$ von destilliertem Wasser erheblich schwanken kann. In Berührung mit reiner

Luft wird p_H nicht geringer sein als 5,5; findet man dennoch einen kleineren p_H, so ist die Atmosphäre von stark sauren Dämpfen verunreinigt. Für viele Zwecke ist das gewöhnliche destillierte Wasser nicht rein genug, so u. a. für Leitfähigkeitsbestimmungen. Man soll hierfür kohlensäurefreies Wasser benutzen, das selbst keine größere Leitfähigkeit besitzt als etwa 1×10^{-6} bei 18°. — Es wird erhalten, indem man gutes Leitungswasser über Baryt (und, wenn es Ammoniak enthält, auch mit Nesslers Reagens versetzt) destilliert. Die Wasserdämpfe werden in einem Metallkühler gekühlt, und das Destillat wird sorgfältig aufbewahrt. Es soll auf Methylrot alkalisch reagieren; p_H soll also größer sein als 6,2. Ganz reines Wasser, das gar keine Verunreinigungen enthält, ist nur einmal dargestellt worden, und zwar von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER (2).

b) Trinkwasser. In den meisten Trinkwässern kommt das Puffersystem Kohlensäure-Bicarbonat vor. Auch gibt es Wassersorten, die auf Phenolphthalein deutlich alkalisch reagieren, diese enthalten dann Bicarbonat-Carbonat. In diesem Falle hat die genaue Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration wenig praktische Bedeutung. Anders ist es, wenn das Wasser freie Kohlensäure neben Bicarbonat enthält. Verschiedene Eigenschaften des Wassers, die praktisch von Bedeutung sind, werden durch die Wasserstoffionenkonzentration und die absoluten Mengen Kohlensäure und Bicarbonat beherrscht. So ist der Angriff auf Bleirohre davon abhängig, nicht minder die Enteisenung, die Klärung des Wassers und die Entfernung von Kieselsäure daraus (3). Sobald man die Wasserstoffionenkonzentration kennt, kann man bereits ein vorläufiges Urteil in bezug auf die genannten Eigenschaften des Wassers aussprechen, mit Sicherheit indessen noch nicht, weil man dazu die absolute Menge Kohlensäure und Bicarbonat kennen muß. Auch das Angriffsvermögen von Wasser auf Calciumcarbonat ist nicht allein abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern gleichfalls vom Bicarbonat- und Calciumgehalte. Die Tabelle von TILLMANS (4), die den Wasserstoffexponenten angibt, der zu einer bestimmten Bicarbonatkonzentration gehört, bei der Wasser noch eben nichtangreifend wirkt, ist nur dann zu gebrauchen, wenn die Anzahl der Äquivalente des Calciums der des Bicarbonats gleich ist [s. KOLTHOFF (4)]. Abgesehen von der Beurteilung des Wassers ist die Kenntnis

des Wasserstoffexponenten auch für die Analyse von großer Be
deutung. Wie von verschiedenen Untersuchern bereits wiederhol
angegeben ist, gibt die Bestimmung von freier Kohlensäure, be
sonders von kleinen Mengen neben Bicarbonat, nur dann gut
Ergebnisse, wenn man stets dieselbe Menge Phenolphthalei
gebraucht, genügend lange wartet, bis die Farbe nicht wiede
verschwindet, Sorge trägt, daß sich keine Kohlensäure bei de
Bestimmung verflüchtigt und ferner den erhaltenen Titrationswer
nach dem Bicarbonat- und Calciumgehalte korrigiert. Ferne
kann sich der Kohlensäuregehalt des Wassers beim Aufbewahre
leicht ändern, sei es durch Verflüchtigung von Kohlensäure ode
durch Alkaliabgabe des Glases, so daß es wünschenswert erscheint
daß man den Kohlensäuregehalt direkt bei der Probeentnahm
am Brunnen bestimmt. In Hinblick auf die genannten Schwierig
keiten, die mit der Kohlensäuretitration verbunden sind, ist e
ein Vorteil, daß man sie durch die einfache Bestimmung von p
umgehen kann.

Aus der bekannten Bicarbonat- und Wasserstoffionenkonzen
tration läßt sich ableiten, daß

$$[CO_2] = \frac{[H^{\cdot}]}{K_1} \times [HCO_3'] = \frac{[H^{\cdot}]}{3 \cdot 10^{-7}} \cdot [HCO_3'] .$$

Unter $[CO_2]$ versteht man die gesamte Menge Kohlensäure b
also eigentlich $CO_2 + H_2CO_3$. Der größte Teil der Kohlensäur
ist nämlich als Anhydrid in der Lösung. Die genannte Gleichung
kann man jedoch nur anwenden, wenn die Kohlensäurekonzen
tration nicht geringer als $^1/_{10}$ der Bicarbonatkonzentration ist
Ist das Verhältnis enger, dann muß man eine verwickelter
Gleichung anwenden. Wenn nämlich die Kohlensäurekonzen-
tration klein ist im Vergleich zur Bicarbonatkonzentration, so
spielt die Hydrolyse des Bicarbonats eine merkbare, nicht zu ver-
nachlässigende Rolle. Die gesamte Menge Kohlensäure ist dann
größer als die Menge freier Kohlensäure, welche wir b nenne
und die durch die Titration gefunden ist. Umgekehrt ist die
gesamte Menge Bicarbonat kleiner als die Menge a, die durch
Titration gefunden wurde. So habe ich abgeleitet (3), daß

$$[CO_2] = b + a \times 1{,}2 \times 10^{-2} ,$$
$$[HCO_3'] = 0{,}988\, a .$$

Wenn man diese Korrektur anbringt, findet man fast genau die absoluten Mengen $[CO_2]$ und $[HCO_3']$, die anwesend sind. Dann kann man weiter zur Berechnung von $[H^{\cdot}]$ wieder die gewöhnliche Gleichung anwenden:

$$[H^{\cdot}] = \frac{[CO_2]}{[HCO_3']} \times 3 \times 10^{-7}.$$

Umgekehrt kann man nun auch wieder mit Hilfe der bestimmten $[H^{\cdot}]$ und $[HCO_3']$ die Kohlensäuremenge berechnen, wenn man auf die genannten Korrekturgleichungen achtet. Diese Korrekturen sind praktisch von den absoluten Konzentrationen von $[CO_2]$ und $[HCO_3']$ unabhängig und hängen nur vom Verhältnis beider ab.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß man bei Anwesenheit von sehr kleinen Mengen Kohlensäure neben verhältnismäßig viel Bicarbonat große Unterschiede zwischen den Werten findet, je nachdem, ob man dieselben mittels der einfachen oder genauen Gleichung berechnet.

Verhältnis $\frac{\text{Kohlensäure}}{\text{Bicarbonat}}$	$[H^{\cdot}]$ genau berechnet	$[H^{\cdot}]$ einfach berechnet
1 : 99	$6,6 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-9}$
2,5 : 97,5	$10,1 \times 10^{-9}$	$7,5 \times 10^{-9}$
4 : 100	$15,7 \times 10^{-9}$	12×10^{-9}
5 : 100	$18,9 \times 10^{-9}$	15×10^{-9}
10 : 100	35×10^{-9}	30×10^{-9}

Nach WOLMAN und HANNAN (4) berechnet man in Wasser, das mit der partiellen Kohlensäurespannung P und Calcit in Gleichgewicht ist, nach folgender Gleichung die Wasserstoffionenkonzentration:

$$[H^{\cdot}] = K \sqrt{P [Ca^{\cdot\cdot}]}.$$

K ist eine Konstante, deren Wert von der Temperatur abhängig ist.

Wenn das Wasser keine freie Kohlensäure enthält, d. h. wenn Bicarbonat und Carbonat nebeneinander vorkommen, ist die genaue Kenntnis des Wasserstoffexponenten ohne praktische Bedeutung. Man kann $[H^{\cdot}]$ berechnen, wenn man den Bicarbonat- und Carbonatgehalt kennt. Die Gleichung wird weniger einfach als im Falle Kohlensäure-Bicarbonat [s. AUERBACH (5)]. Da

die Bestimmung kleiner Mengen Carbonat neben Bicarbonat auch nicht einfach auszuführen ist, kann man auch hier besser aus p_H und der Bicarbonatkonzentration die Carbonatkonzentration berechnen.

Wie bereits gesagt ist, enthalten die meisten Trinkwässer freie Kohlensäure neben Bicarbonat. Aus verschiedenen Gründen ist die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Wasserstoffelektrode hier nicht zu empfehlen. Nur wenn man sehr sorgfältig arbeitet, findet man richtige Ergebnisse. In der Elektrode wird eine kleine Menge Kohlensäure aus der Flüssigkeit in die Gasschicht ausgeschüttelt, ferner ist die Flüssigkeit sehr arm an Puffern, so daß man während der Messung dauernd schütteln muß. Dazu kommt noch, daß der Gesamt-Salzgehalt gewöhnlich gering, also der elektrische Leitungswiderstand groß ist, wodurch die potentiometrische Bestimmung unscharf wird.

Nur dann, wenn man sehr vorsichtig arbeitet, kann man in kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten gute Ergebnisse erhalten, wie GLENN E. CULLEN und A. B. HASTINGS (6) nachwiesen. Die potentiometrisch bestimmten Werte von p_H stimmen genau mit den colorimetrisch ermittelten überein.

Bei der Bestimmung von p_H von Trinkwasser ist das colorimetrische Verfahren also sehr am Platze. Auf Grund verschiedener Versuche kam ich denn auch zu dem Ergebnisse, daß man mit Hilfe des colorimetrischen Verfahrens gute, mit der Wasserstoffelektrode unrichtige Ergebnisse erhält. Auch aus der folgenden Tabelle geht das hervor. Die experimentellen Ergebnisse sind entlehnt von MASSINK (4). Den berechneten Exponenten habe ich aus dem Kohlensäure- und Bicarbonatgehalte abgeleitet. Wie zu erwarten, wird der Wasserstoffexponent, mit der Wasserstoffelektrode bestimmt, gewöhnlich wegen des Kohlensäureverlustes zu hoch gefunden.

Der Wasserstoffexponent der meisten Trinkwässer liegt zwischen $p_H = 7{,}0$ und 8,0. Aus verschiedenen Gründen ist Neutralrot der geeignetste Indicator zu seiner Bestimmung. Das Umschlagsgebiet dieses Indicators ist klein, während der Salzfehler sehr gering ist. Lackmus, Azolitmin und Rosolsäure sind nicht zu empfehlen. Auch Phenolsulfophthalein (Phenolrot), das ein sehr scharf begrenztes Umschlagsintervall besitzt, ist wegen des ziemlich großen Salzfehlers bei geringem Elektrolytgehalt nicht

	p_H col.	p_H elektr.	p_H ber.		p_H col.	p_H elektr.	p_H ber.
Almelo	7,2	—	7,08	Meppel	6,2	6,86	6,15
Amsterdam W	7,7	7,5	7,63	Nymegen	7,2	7,04	7,15
Apeldoorn	6,4	6,81	6,48	Oldenzaal	7,6	—	7,62
Arnhem	6,0	6,59	6,2	Oosterbeek	7,4	—	7,25
den Bosch	6,5	—	6,6	Rhenen	7,35	7,46	7,34
Boskoop	7,6	—	7,64	Sittard	7,4	—	7,42
Coevorden	6,8	—	6,84	Steenwijk	6,0	—	6,09
Breda	7,0	—	6,96	Tiel	—	7,9	7,5
Eindhoven	7,5	—	7,60	Utrecht	7,6	7,67	7,58
Enschede	7,2	—	7,19	Valkenburg	7,6	—	7,66
den Haag	7,6	7,87	7,80	Velp	7,0	—	7,05
Heerlen C	7,0	6,87	7,05	Velsen	7,3	7,67	7,4
Heerlen K	7,5	7,39	7,55	Venlo	6,7	—	6,76
Hoorn	7,3	7,52	7,38	Vlissingen	7,4	7,87	7,6
Leeuwarden	6,8	7,08	6,6	Voorburg	7,65	—	7,63
Maarssen	7,9	8,04	7,8	Wageningen	6,9	7,3	6,74
Maastricht	7,5	7,58	7,45	Z. Beveland	7,7	7,87	7,75

geeignet. Wenn p_H zwischen 6,8 und 6,2 liegt, kann man Bromkresolpurpur gebrauchen. Ist p_H kleiner als 6,2, dann ist Methylrot am Platze. Ist andererseits p_H größer als 8 und kleiner als 9,5, so ist Phenolphthalein oder Thymolblau geeignet, ist p_H noch größer als 9,5 (was nur sehr selten der Fall sein wird), dann ist Thymolphthalein zu gebrauchen. Bezüglich weiterer Ausnahmefälle sei auf die Mitteilungen von Kolthoff (4) verwiesen.

L. Michaelis (7) verwendet zur Bestimmung von p_H in Fluß- und Meerwasser m-Nitrophenol, ohne Gebrauch von Puffergemischen (vgl. S. 132). Weil der Indicator in der pufferarmen Flüssigkeit einen ziemlich großen Säurefehler hat (vgl. S. 143), so ist der Gebrauch von wenig Indicator zu empfehlen.

Michaelis gibt folgende Vorschrift: Man benutzt 25 cm hohe Reagensgläser von etwa 15 mm innerem Durchmesser und ebenem Boden, in denen 40 ccm Wasser eine Höhe von 22—23 cm einnehmen. In ein solches Glas gibt man 40 ccm 0,01—0,02 n-Natronlauge und 0,30 ccm einer Lösung von m-Nitrophenol 1 : 3000. Die Farbtiefe dieses Röhrchens ist es, die man 40 ccm des zu untersuchenden Wassers ungefähr erteilen soll. Die Färbung ist nur schwach, aber gerade hierbei ist das Auge für feine Unterschiede der Farbtiefe am empfindlichsten. Man beobachtet gegen eine weiße Porzellanscheibe bei gutem Tageslicht. Nach meiner Er-

fahrung ist die Genauigkeit des Verfahrens in Wässern mit p_H von etwa 7 nicht größer als etwa 0,2 p_H.

c) Meerwasser: Wie SÖRENSEN und PALITZSCH, die ausführliche Untersuchungen von Meerwasser angestellt haben, bemerken, ist die Bestimmung des Wasserstoffexponenten in der Praxis am besten colorimetrisch auszuführen. Von Oberflächenwasser lag der Exponent gewöhnlich zwischen 7,95 und 8,35; nur eine Ausnahme wurde gefunden, nämlich beim Wasser vom Schwarzen Meere, wovon der Wasserstoffexponent 7,26 war. Diese größere Wasserstoffionenkonzentration ist der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff zuzuschreiben. Unter der Oberfläche lag p_H gewöhnlich zwischen 8,07 und 8,09. W. E. RINGER (9) fand im Wasser der Nordsee und des Zuidersees p_H zwischen 8,24 und 7,85. Bei ihren Untersuchungen bestimmten S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH (8) gleichzeitig den Salzfehler der von ihnen gebrauchten Indicatoren.

Indicator	Puffermischung	Gramm Salz auf 1000 ccm 35	20	5	1
		Salzfehler			
Paranitrophenol . . .	Phosphat	+ 0,12	+ 0,08	—	—
Neutralrot	„	— 0,10	— 0,05	—	—
α-Naphthol-phthalein	„	+ 0,16	+ 0,11	— 0,04	— 0,13
	Borat	+ 0,22	+ 0,17	+ 0,03	— 0,07
Phenolphthalein . . .	„	+ 0,21	+ 0,16	+ 0,05	— 0,03

Das +-Zeichen zeigt an, daß die colorimetrisch gefundenen Zahlenwerte zu hoch sind. Wenn man z. B. in einer Salzlösung, die 3,5% Salz enthält, einen p_H von 8,51 auf Phenolphthalein findet, dann ist der wahre $p_H = 8{,}3$.

d) Mineralwässer. Mineralwässer können durch einen überschüssigen Gehalt an Kohlensäure sowohl sauer als auch durch ihren Gehalt an der Kombination Kohlensäure-Bicarbonat alkalisch reagieren. In bezug auf die medizinische Wirkung des Wassers scheint p_H von Bedeutung zu sein. J. KÖNIG (10) führt hierüber folgendes aus: „Von ärztlicher Seite wird neuerdings mehrfach Wert auf die Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration der Mineralwässer gelegt. Es handelt sich dabei natürlich nicht um die durch acidimetrische oder alkalimetrische Maßanalyse festzustellende Größe, vielmehr fragt man nach dem wahren

Gehalt an Wasserstoffionen . . . Noch steht man erst vor den Anfängen eines eben erschlossenen, allerdings viel versprechenden Gebietes, und einschlägige Untersuchungen dürften zunächst nun wohl selten vom Chemiker ausgeführt werden."

In alkalischen Mineralwässern kann man aus dem Bicarbonat- und Carbonatgehalte die Hydroxylionenkonzentration berechnen, wie es von HINTZ und GRÜNHUT (11) sowie AUERBACH (12) bereits geschehen ist. AUERBACH weist darauf hin, daß die Berechnung nach HINTZ und GRÜNHUT nicht ganz richtig ist und gibt verbesserte Gleichungen an. So berechnete AUERBACH, daß im Wasser von der Kainzenquelle bei $t = 8°$: $[OH'] = 4 \times 10^{-4}$; von der Antonienquelle bei 26,7°: $[OH'] = 6{,}3 \times 10^{-5}$; von der Sidonienquelle bei 9,5°: $[OH'] = 2{,}58 \times 10^{-4}$ ist. MICHAELIS (13) fand elektrometrisch folgende Werte:

Mühlbrunnen . $p_H = 7{,}00$,

Sprudel . . . $p_H = 6{,}80$,

Marktbrunnen $p_H = 6{,}54$.

Unter Berücksichtigung des hohen Kohlensäuregehaltes kann man hier p_H natürlich auch sehr gut colorimetrisch bestimmen.

Abwasser.

Bei der Reinigung von Abwasser spielt der Wasserstoffexponent ebenfalls eine große Rolle. Abwasser, Kanalisationsschlamm werden durch Filtration gereinigt; nun hängt die Filtrationsgeschwindigkeit nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem p_H ab. So fanden WILSON, COPELAND und HEISIG (14), daß die Filtrationsgeschwindigkeit des von ihnen zu verarbeitenden Schlammes bei einem $p_H = 3$ am größten war. Wird die Reaktion saurer oder alkalischer, dann nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit ab.

Mit dem Obenstehenden steht auch eine interessante Untersuchung von OLAF ARRHENIUS (15) in Beziehung, der die Sinkgeschwindigkeit verschiedener Tonaufschwemmungen bei wechselndem p_H untersuchte. In stark saurer und stark alkalischer Umgebung werden die Teilchen peptisiert und setzen sich nur äußerst langsam ab. Am schnellsten sinken sie bei p_H 4,7, entsprechend dem isoelektrischen Punkte. Setzt man mehr Säure zu, so nimmt

die Sinkgeschwindigkeit schnell ab, bis $p_H = 4,0$ erreicht ist bei noch stärker saurer Reaktion nimmt die Geschwindigkeit wieder zu. Wird p_H größer als 4,7, so nimmt die Sinkgeschwindigkeit abermals wieder stark ab, zwischen p_H 7,5—9 erhielt er eine beständige Emulsion, die erst bei größerer Alkalität ausflockte Ich bemerke hierzu, daß die Anwesenheit von mehrwertigen Kationen hier wahrscheinlich einen bedeutenderen Einfluß haben wird als die Wasserstoffionenkonzentration.

Auch beim Reinigen von getrübtem Wasser mit Alaun spielt der Wasserstoffexponent eine wichtige Rolle, wie u. a. aus der Untersuchung von W. D. HATFIELD (14) hervorgeht. Die beste Flockung erhält man zwischen $p_H = 6,6 - 7,6$.

2. Bestimmung der Dissoziationskonstante von Säuren und Basen und Prüfung von Säuren auf saure oder basische Verunreinigungen.

a) Einbasische Säuren und die erste Dissoziationskonstante mehrbasischer Säuren. Wenn man von einer Lösung bekannter Stärke die Wasserstoffionenkonzentration kennt kann man auf einfache Weise die Dissoziationskonstante berechnen Stets, wenn c die Gesamtkonzentrationen der Säure ist, gilt die Gleichung

$$K_{HA} = \frac{[H^{\cdot}]^2}{c - [H^{\cdot}]}.$$

SALM (17) bestimmte durch colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen bekannter Stärke die Dissoziationskonstante verschiedener Säuren. Umgekehrt kann man eine Säure, deren Dissoziationskonstante bekannt ist, durch Messung von $[H^{\cdot}]$ in einer Lösung von gegebener Stärke identifizieren. Ich (18) habe von verschiedenen 0,1 n-Säurelösungen $[H^{\cdot}]$ berechnet und ebenfalls colorimetrisch bestimmt; die Übereinstimmung war ausgezeichnet. In der folgenden Tabelle sind verschiedene Angaben wiedergegeben von solchen Säuren, die eine praktische Bedeutung besitzen. Bei Phosphorsäure ist 0,1 n-Lösung einer 0,1 molaren gleichgerechnet. Aus den Angaben im Kapitel IV, S. 117 kann man direkt ableiten, welche Puffergemische als Vergleichsflüssigkeiten in Betracht kommen. Für die meisten Säuren kann man hier auch frisch bereitete Salzsäurelösungen herstellen, deren Stärke mit der $[H^{\cdot}]$ der zu untersuchenden Säure übereinstimmt.

Tabelle [H˙] von verschiedenen Säuren.

Art der Säure	Dissoziations-konstante	Stärke der Lösung	p_H	[H˙]	Indicator
senige Säure .	6×10^{-10}	gesättigt	5,0	1×10^{-5}	Methylrot
rsäure . . .	$6,6 \times 10^{-10}$	0,1 n	4,84	$1,45 \times 10^{-5}$	„
osphorsäure .	$1,1 \times 10^{-2}$	0,1 molar	1,52	$3,05 \times 10^{-2}$	Methylviolett od. Tropäolin 00
sigsäure . . .	$1,86 \times 10^{-5}$	0,1 n	2,86	$1,4 \times 10^{-3}$	Tropäolin 00 od. Thymolblau
rnsteinsäure .	$6,8 \times 10^{-5}$	0,1 n	2,75	$1,8 \times 10^{-3}$	„ 00 „ „
ronensäure .	$8,2 \times 10^{-4}$	0,1 n	2,31	$4,9 \times 10^{-3}$	„ 00 „ „
anwasserstoff	$7,2 \times 10^{-10}$	0,1 n	5,07	$8,5 \times 10^{-6}$	Methylrot
lchsäure . .	$1,4 \times 10^{-4}$	0,1 n	2,43	$3,7 \times 10^{-3}$	Tropäolin 00 od. Thymolblau
neisensäure .	$2,05 \times 10^{-4}$	0,1 n	2,33	$4,6 \times 10^{-3}$	„ 00 „ „
alsäure . . .	$3,8 \times 10^{-2}$	0,1 n	1,56	$2,75 \times 10^{-2}$	Methylviolett od. Tropäolin 00
einsäure . . .	$9,7 \times 10^{-4}$	0,1 n	2,19	$6,5 \times 10^{-3}$	Tropäolin 00 „ Thymolblau
nzoesäure . .	$6,52 \times 10^{-5}$	0,01 n	3,10	8×10^{-4}	„ 00 „ „
mphersäure .	$2,29 \times 10^{-5}$	0,01 n	3,32	$4,8 \times 10^{-4}$	Methylorange
echarin (o. Sul- obenzamid) .	$2,5 \times 10^{-2}$	0,01 n	2,13	$7,5 \times 10^{-3}$	Tropäolin 00 od. Thymolblau
icylsäure . .	$1,06 \times 10^{-3}$	0,01 n	2,55	$2,8 \times 10^{-3}$	„ 00 „ „
ronal	$3,7 \times 10^{-8}$	0,01 n	4,7	$1,9 \times 10^{-5}$	Methylrot

Auch kann man von der colorimetrischen Bestimmung von [H˙] Gebrauch machen, um die Reinheit einer Säure zu beurteilen. Für diesen Zweck ist es am besten, nicht eine 0,1 n-Lösung zu verwenden, sondern von einer konzentrierteren auszugehen. Es ist nicht möglich, in allen Säuren mit gleich großer Empfindlichkeit kleine Mineralsäure- oder Alkalimengen anzuzeigen. Je kleiner die Dissoziationskonstante ist, um so größer ist die Veränderung von [H˙] durch einen geringen Zusatz einer starken Säure oder von Alkali. Es ergab sich, daß man noch in ungünstigen Fällen bequem 1% Mineralsäure oder Alkali nachweisen kann. So wurde eine 0,2 molare Weinsäurelösung hergestellt. Ich setzte bekannte Mengen Salzsäure oder Alkali zu und bestimmte [H˙] colorimetrisch mit Tropäolin 00 als Indicator (auch Thymolblau ist zu verwenden!). Gleichzeitig wurde [H˙] berechnet.

Aus der bekannten Dissoziationskonstante von Weinsäure ist abzuleiten, daß eine 0,2 mol. Lösung eine [H˙] von $1,4 \times 10^{-2}$ besitzt. Fügt man nun zu der Lösung so viel Salzsäure, als 0,01 n-HCl entspricht, dann wird [H˙] zwar nicht gleich $2,4 \times 10^{-2}$, sondern kleiner, da durch den Zusatz der starken Säure der Dissoziationsgrad der Weinsäure abnimmt. Nennt man nun aber die Konzentration der gespaltenen Säure x und ist a die Konzentration der

mineralen Säure- oder Alkalimenge, dann ist aus der Gleichung der Dissoziationskonstante abzuleiten, daß

$$\frac{(a + x)\,x}{0{,}2} = K = 9{,}7 \times 10^{-4}.$$

Aus dieser quadratischen Gleichung kann man x berechnen und so [H˙] ableiten. So wurde folgendes gefunden:

Zusammensetzung der Flüssigkeit	[H˙] bestimmt	[H˙] berechnet
I 0,2 mol. Weinsäure.	$1{,}4 \times 10^{-2}$	$1{,}36 \times 10^{-2}$
II wie I + 2 aeq. p · Ct · HCl . .	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$
III „ I + 2 aeq. p · Ct · NaOH	$1{,}1 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-2}$
IV „ I + 4 aeq. p · Ct · NaOH	$0{,}9 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$

In anderen Säuren mit kleineren Dissoziationskonstanten kann man noch empfindlicher geringste Mengen Säure oder Alkali anzeigen.

b) Sehr schwache Säuren oder Basen. Die [H˙] ist auch von starken Lösungen sehr schwacher Säuren nur gering; umgekehrt ist [OH′] in relativ starken Lösungen von sehr schwachen Basen ebenfalls sehr gering. Wenn man nun aus der colorimetrisch bestimmten [H˙] einer solchen Säure- oder Basen-Lösung die Dissoziationskonstante berechnen will, dann werden Spuren von Kohlensäure im Wasser oder Spuren saurer oder basischer Verunreinigungen in dem zu untersuchenden Stoffe einen so großen Einfluß auf die [H˙] ausüben, daß der abgeleitete Wert der Dissoziationskonstante fehlerhaft wird. In diesem Falle ist es darum besser, einen anderen Weg einzuschlagen. Fügt man zu einer sehr schwachen Säure mit einer Dissoziationskonstante gleich oder größer als 10^{-10} Lauge, dann verhält sich das System ebenso wie das einer stärkeren Säure wie ein Puffersystem. In dem von uns genannten Falle wird praktisch alle Säure durch die Lauge in Salz verwandelt, jedenfalls wenn man nicht von einem ungünstigen Gemisch ausgeht, in dem das Verhältnis Säure : Salz gleich oder kleiner ist als $^1/_{10}$; sonst muß die Hydrolyse des Salzes bei der Berechnung beachtet werden. Neutralisiert man die zu untersuchende Säure zur Hälfte mit Lauge, dann ist

$$K_{HA} = [H^{\cdot}] \times \alpha.$$

α ist der Dissoziationsgrad des entstandenen Salzes; dieser muß in den meisten Fällen geschätzt werden. Wenn man nur ein Zehntel der Säure neutralisiert, ist $K = {}^1/_{10}\,\alpha\,[H^{\cdot}]$.

n sehr schwachen Basen kann man auf entsprechende Weise ssoziationskonstante bestimmen. Es sei bemerkt, daß man tärkeren Säuren und Basen die Konstante natürlich auf be Weise bestimmen kann.

fand ich (19) bei der Nachprüfung des Verfahrens u. a. de Werte:

Substanz	Dissoziationskonstante
. . . .	$9{,}2 \times 10^{-11}$
in	$K_1 = 3{,}0 \times 10^{-10}$; $K_2 = 8{,}7 \times 10^{-11}$
. . . .	$1{,}9 \times 10^{-10}$
rbazid	$2{,}9 \times 10^{-11}$
oll	$K_S = 1{,}2 \times 10^{-10}$; $K_B = 2{,}3 \times 10^{-4}$

ɜ von mir bestimmten Dissoziationskonstanten der Alka- :indet man in Tabelle III am Ende des Buches.

n besonders schwachen Säuren, wie Rohrzucker u. dgl., man auch colorimetrisch die Dissoziationskonstante be- en, wenn man von konzentrierten Lösungen ausgeht und die ·lyse in Anrechnung bringt.

Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren. ste Dissoziationskonstante mehrbasischer Säuren kann auf ›e Weise wie die von einbasischen Säuren bestimmt werden. ıderen Konstanten müssen indessen auf andere Weise ab- t werden. Man kann dies auf doppelte Art ausführen, [durch Messung der [H˙] von Gemengen des sauren Salzes m darauffolgenden Salz (bei zweibasischen Säuren also vom mit dem normalen Salz) oder durch Bestimmung von [H˙] ıren Salz allein. Das erste Verfahren ist das einfachste. Aus .eichung:



$$HA' \rightleftarrows H^{\cdot} + A''$$

$$\text{daß } K_2 = [H^{\cdot}]\frac{[A'']}{[HA']}.$$

n kann also weiter auf die unter b) beschriebene Weise estimmen und die Konstante berechnen.

s der [H˙] des sauren Salzes kann man ungefähr analog NOYES (20) auch die Konstante berechnen. Auf diese beiden kann man die Konstanten viel einfacher und ebenso genau n, als das in der Literatur geschehen ist. Ich fand von :len Säuren bei 15° folgende Mittelwerte:

Zweite Dissoziationskonstante von mehrbasischen Säuren.

Oxalsäure	$K_2 = 3,5 \times 10^{-5}$
Bernsteinsäure	$K_2 = 5,9 \times 10^{-6}$
Weinsäure	$K_2 = 8 \times 10^{-5}$
Citronensäure	$K_2 = 4,8 \times 10^{-5}$
,, ...	$K_3 = 1,8 \times 10^{-6}$
Äpfelsäure	$K_2 = 9 \times 10^{-6}$
Malonsäure	$K_2 = 3 \times 10^{-6}$
Maleinsäure	$K_2 = 8 \times 10^{-7}$
Fumarsäure	$K_2 = 5 \times 10^{-5}$
Aconitsäure	$K_2 = 1,1 \times 10^{-6}$
Adipinsäure	$K_2 = 5 \times 10^{-6}$
Schleimsäure	$K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
Phthalsäure	$K_2 = 8 \times 10^{-6}$
Camphersäure	$K_2 = 2,5 \times 10^{-6}$

3. Hydrolysenkonstante. Wie wir im ersten Kapitel (S. 13) gesehen haben, kann man aus der [H˙] einer Salzlösung einfach die Hydrolysenkonstante berechnen. Von den vielen Verfahren, die in der Literatur (21) zur Ableitung der Hydrolysenkonstante genannt sind, ist die colorimetrische Bestimmung wohl am meisten am Platze. Das Inversions- oder Verseifungsverfahren muß wegen der geringen [H˙] oder [OH′] der Lösung gewöhnlich bei hoher Temperatur ausgeführt werden; für die Anwendung der Messung der elektrischen Leitfähigkeit muß die Hydrolyse beträchtlich sein. Die Wasserstoffelektrode kann in vielen Fällen, so u. a. bei Salzen von Metallen, die in der Spannungsreihe unter Wasserstoff stehen, und bei vielen organischen Stoffen wegen der Reduktion in der Elektrode nicht gebraucht werden; zum Schluß kann die Ausschüttelmethode nur sehr beschränkt angewendet werden. In fast allen Fällen kann man die colorimetrische Methode einfach und mit Erfolg anwenden, auch bei gefärbten Salzen. Oft kann man unter dem Glase, worin sich die zu messende Flüssigkeit befindet, eine andere Küvette anbringen (Abb. 20, S. 141), worin sich eine Flüssigkeit befindet, die die Komplementärfarbe der zu untersuchenden Lösung hat. So kann man im Falle der [H˙]-Bestimmung in Kobaltsalzen die störende Farbe mit einem Nickelsalz fortnehmen. Die colorimetrische Methode ist vor allem für organische Stoffe angewendet worden durch VELEY (21), ferner TIZARD

(21), auch durch BARRATT (21) für Chinaalkaloide; DENHAM (21) untersuchte einzelne Metallsalze mit der Wasserstoffelektrode.

4. Untersuchung von Salzen auf sauer oder basisch reagierende Verunreinigungen. Salze von starken Säuren und Basen reagieren in wässeriger Lösung vollständig neutral, d. h. sie verändern die Reaktion des Wassers nicht. Wie wir unter 1. gesehen haben, kann die Reaktion von destilliertem Wasser sehr wechseln. Man kann nun zur Untersuchung der genannten Salze gewöhnliches destilliertes Wasser, das mit Luft gesättigt ist, gebrauchen, und kann dann fordern, daß das gelöste Salz die Farbe, die das Wasser mit Methylrot annimmt, nicht verändern darf. Diese Reaktion ist natürlich sehr scharf, da man auch die geringsten Spuren Säure oder Alkali ausschließt. Praktisch wird es darum besser sein, zu fordern, daß 10 ccm einer Lösung 1 : 10 des Salzes durch einen Tropfen 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein alkalisch und durch einen Tropfen 0,1 n-Säure sauer gegen Methylorange oder Dimethylgelb werden. Salze schwacher Säuren reagieren durch die Hydrolyse alkalisch, während umgekehrt die Salze von schwachen Basen mit starken Säuren sauer reagieren. Wenn man die Hydrolysenkonstante kennt, kann man berechnen, wie groß $[H^{\cdot}]$ in einer Lösung von bestimmter Konzentration ist. Durch eine colorimetrische Bestimmung kann man sich überzeugen, ob das Salz vollständig rein ist. Auch diese Reaktion soll man aber nur zur Beurteilung von besonders reinen Präparaten anwenden; für die Untersuchung von Salzen, wie sie z. B. in der Apotheke gebraucht werden, kann man besser eine Grenze für die zulässigen Mengen Säure oder Lauge als Verunreinigung festsetzen. So kann man an Handelssalze folgende Forderungen stellen:

Kaliumacetat: 10 ccm einer Lösung 1 : 10, versetzt mit Phenolphthalein, färbt diesen Indicator auf Zwischenfarbe und wird durch 0,1 ccm 0,1 n-HCl entfärbt. So wird die Anwesenheit von mehr als 0,1% Carbonat ausgeschlossen.

Alkalicarbonat: Eine Lösung 1 : 5 bei (Kaliumcarbonat 0,5 : 5) in der Wärme mit 20 ccm 0,5 n-Bariumchlorid und drei Tropfen Phenolphthalein versetzt soll nach dem Abkühlen farblos sein und durch 0,1 ccm 0,1 n-Natronlauge bleibend rot gefärbt werden. Auf diese Weise kann man noch eine Menge freie Base 1 : 2500 und Bicarbonat 1 : 1000 anzeigen. Wenn man das Bariumchlorid bei Zimmertemperatur der Carbonatlösung zufügt, reagiert

reines Carbonat darauf gegen Phenolphthalein alkalisch, da ein wenig Bariumbicarbonat mit dem Carbonat mitgerissen wird (Sörensen 1904).

Alkalibicarbonat (22). Das deutsche Arzneibuch setzt eine Grenze fest für die Menge Säure, die nötig ist, um eine Bicarbonatlösung bei Zusatz von Phenolphthalein zu entfärben. Da der Farbumschlag hierbei unscharf ist, kann man so nicht genau beurteilen, ob das zu untersuchende Präparat Carbonat enthält. Besser kann man die Untersuchung in der Weise ausführen, daß man zu der zu untersuchenden Lösung so viel Phenolphthalein fügt, als eben eine reine Bicarbonatlösung noch nicht rosa färbt. Wenn man zu 50 ccm 0,1 n-reinen Bicarbonats in einem Nesslerschen Colorimeterglase 0,2 ccm 1 proz. Phenolphthalein fügt, ist die Flüssigkeit farblos, bei Anwesenheit von Carbonat rosa. Aus der Stärke der Farbe kann man den Carbonatgehalt ableiten. 1% Carbonat ist colorimetrisch so noch in Bicarbonat zu bestimmen.

Natriumphosphat. Eine Lösung 1 : 10, mit 3 g Natriumchlorid versetzt, soll auf Phenolphthalein nur so schwach alkalisch reagieren, daß die Farbe nach Zusatz von 0,1 ccm 0,1 n-Salzsäure verschwunden ist. Auf diese Weise ist Carbonat in Menge von 1 : 1000 noch nachweisbar.

Natriumarsenat muß derselben Forderung wie Natriumphosphat genügen.

Natriumpyrophosphat. Eine Lösung 1 : 20, mit Chlornatrium gesättigt, soll auf Phenolphthalein nur so schwach alkalisch reagieren, daß die Farbe nach Zusatz von 0,2 ccm 0,1 n-HCl verschwunden ist. Eine Carbonatmenge von 1 : 1000 ist so ausgeschlossen.

Natriumkaliumtartrat. Die Lösung 1 : 10 ist gegen Phenolphthalein farblos oder so schwach alkalisch, daß die Rosafärbung nach Zusatz von 0,1 ccm 0,1 n-HCl verschwunden ist.

Kaliumantimonyltartrat. Die Anwesenheit von Kaliumbitartrat ist sehr deutlich mit Methylorange oder Dimethylgelb nachweisbar. Eine Lösung 1 : 20 von einem reinen Präparat hat einen $p_H = 4{,}1$, durch Zusatz von 1% Kaliumbitartrat wird $p_H = 3{,}4$. Man kann also fordern, daß eine Lösung 1 : 20 des zu untersuchenden Präparates gegen Methylorange nicht saurer reagiert als eine 0,1 mol. Kaliumbiphthalatlösung. Auf diese Weise wird mehr als 0,3% Kaliumbitartrat ausgeschlossen.

Natriumsalicylat: Die Lösung 1 : 10 soll gegen Phenolphthalein sauer reagieren und durch Zusatz von 0,1 ccm 0,1 n-Lauge alkalisch werden.

Natriumglycerophosphat: Die Lösung 1 : 20 reagiert gegen Phenolphthalein schwach alkalisch und wird durch 0,1 ccm 0,1 n-HCl entfärbt.

Natriumsulfophenylat: Die Lösung 1 : 10 reagiert alkalisch gegen Dimethylgelb und wird durch 0,1 ccm 0,1 n-HCl gegen diesen Indicator sauer.

Zinkchlorid: Die Lösung 1 : 10 reagiert auf Dimethylgelb alkalisch und wird gegenüber diesem Indicator durch 0,1 ccm 0,1 n-HCl sauer.

Zinksulfat: Wegen des Gebrauches dieses Präparates in der Augenheilkunde muß auch die Anwesenheit von Spuren freier Säure ausgeschlossen werden. Man muß darum fordern, daß eine Lösung 1 : 10 alkalisch gegen Methylorange reagiert. Die Anwesenheit von 1 : 200 000 Schwefelsäure ist so ausgeschlossen.

Zinksulfophenylat: 10 ccm der Lösung 1 : 10 reagieren auf Dimethylgelb alkalisch und werden durch Zusatz von 0,1 ccm 0,1 n-Säure auf diesen Indicator sauer.

Kupfersulfat: Wegen der blauen Farbe der Lösung ist die colorimetrische Beurteilung der Reaktion direkt schwierig auszuführen. Man kann hier indessen von Natriumthiosulfat Gebrauch machen, das das Cuprisalz in das farblose Cuprosalz überführt. Zu 10 ccm der Lösung 1 : 10 fügt man 20 ccm n-Natriumthiosulfat, worauf man direkt die Färbung nach Zusatz von Dimethylgelb beurteilt. Die Reaktion muß alkalisch sein. Die Anwesenheit von 1 : 2000 freier Schwefelsäure ist so ausgeschlossen.

Ferrosulfat: Die Lösung 1 : 10 reagiert auf Dimethylgelb alkalisch.

Ferrichlorid: Die Lösung 1 : 10, mit 10 mg Kupfersulfat und 6 ccm n-Thiosulfat versetzt, soll nach drei Minuten langem Stehen nicht eine braune Trübung abscheiden und nicht mehr als 0,2 ccm 0,1 n-Lauge auf Dimethylgelb binden.

Aluminiumsulfat und Alaun: Die Lösung dieser Präparate (1 : 20) muß gegen Tropäolin 00 alkalisch reagieren. So wird mehr als 1 : 1000 Schwefelsäure ausgeschlossen.

Die Untersuchung von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen kann nicht auf die genannte Weise geschehen, weil die Lösung

mehr oder weniger stark hydrolysiert ist. Hierbei ist es am besten, die Lösung mit Neutralrot zu versetzen und die [H˙] zu beurteilen. Wie wir im ersten Kapitel (S. 16) gesehen haben, können wir von Salzen schwacher Säuren und Basen die [H˙] ihrer Lösungen berechnen. So reagiert eine Lösung von reinem Ammoniumacetat völlig neutral. Weicht nun bei Zimmertemperatur p_H von 7,1 ab, dann kann man aus der [H˙] berechnen, wieviel freie Säure oder Ammoniak das Präparat enthält. Dasselbe gilt von Ammoniumoxalat; eine Lösung eines reinen Präparates hat einen p_H von 6,88; eine Lösung von Ammoniumformiat von 6,45; von Ammoniumsuccinat ist p_H gleich 7,3. Ammoniumsalicylat ist einfacher zu beurteilen. Man kann fordern, daß 50 ccm einer Lösung 1 : 50 Methylrot auf Zwischenfärbung färbt und durch Zufügung von nicht mehr als 0,2 ccm 0,1 n-Lauge gegen diesen Indicator alkalisch wird. Die Prüfung von Bleiacetat auf Verunreinigung von basischem Salz ist lästiger, weil das letztere die Reaktion einer reinen Bleiacetatlösung (p_H = 6,0) wenig verändert. Darum muß man bei der Untersuchung dieses Präparates einen anderen Weg einschlagen: Zu 10 ccm der Lösung 1 : 20 fügt man 10 ccm 10proz. Natriumsulfitlösung, dann 15 ccm 0,5 n-Bariumnitrat und 5 Tropfen Phenolphthalein. Die so erhaltene Lösung soll nicht alkalisch reagieren und muß beim Zusatz von 0,2 ccm 0,1 n-Lauge bleibend rot gefärbt werden.

5. Höchstbeständigkeit von Carbonsäureestern. Wie bekannt ist, werden Ester sowohl in saurem wie in alkalischem Mittel verseift. Sie müssen also bei einem bestimmten p_H eine geringste Verseifungsgeschwindigkeit, also eine höchste Beständigkeit besitzen. So fand K. G. Karlsson (23), daß Methylacetat bei 88,5° eine höchste Beständigkeit bei dem p_H = 4,70 besitzt, Äthylacetat dagegen bei p_H = 5,1. Über die theoretische Bedeutung dieses Punktes vergleiche man H. v. Euler und Svanberg (23).

6. Geringste Löslichkeit von Ampholyten. Ampholyten sind Stoffe, die sich sowohl wie eine Säure als auch wie eine Base verhalten können. Sind nun sowohl die Salze mit Säure wie auch mit Base gut löslich und der Ampholyt selbst nur wenig, dann wird natürlich bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration die Menge des nicht dissoziierten Ampholyten am größten und die Löslichkeit also am geringsten sein. Den p_H, der diesem Punkte entspricht, nennt man den isoelektrischen Punkt. Die Lage des

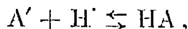
isoelektrischen Punktes hängt ab von der Größe der Dissoziationskonstante der sauren und basischen Gruppe, und zwar ist p_H beim isoelektrischen Punkte:

$$J_{pH} = \sqrt{\frac{K_{HA}}{K_B} \cdot K_{H_2O}} .$$

Besonders bei der Untersuchung von Aminosäuren und Eiweißstoffen ist die Lage des isoelektrischen Punktes von großer Bedeutung [vgl. L. MICHAELIS (24)].

7. Geringste Löslichkeit von schwerlöslichen Elektrolyten. Bei analytischen Fragen ist die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Wasserstoffexponenten von großer Bedeutung. Unter Bezugnahme auf das unter 6. Besprochene wissen wir, daß Ampholyten beim isoelektrischen Punkte eine geringste Löslichkeit besitzen. Wollen wir also derartige Stoffe quantitativ niederschlagen, dann müssen wir das bei einem p_H tun, der dem isoelektrischen Punkte entspricht. So schlägt sich Aluminiumhydroxyd z. B. am vollständigsten bei einem p_H zwischen 6 und 7 nieder. Bei der Fällung eines Aluminiumsalzes setzt man daher nach W. BLUM (25) Methylrot als Indicator zu und behandelt dann so lange mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit gegen den Indicator gerade alkalisch wird.

Daß die Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, ist allgemein bekannt. Theoretisch ist natürlich auch sofort einzusehen, daß die Löslichkeit mit steigender $[H^{\cdot}]$ zunehmen wird. Wenn wir z. B. das schwerlösliche Salz BA nennen, so ist dasselbe in Lösung in $B^{\cdot}$ und A' gespalten. Bringen wir nun in die Lösung Wasserstoffionen, dann wird folgende Reaktion stattfinden:



$$A' + H^{\cdot} \leftrightarrows HA ,$$

wodurch das Salz sich teilweise löst.

Quantitativ wird der Betrag der gelösten Menge Salz außer durch die Konzentration der zugesetzten Säure durch das Löslichkeitsprodukt von BA und die Dissoziationskonstante von HA beherrscht.

Für die Umsetzung von Salzen mit Basen gilt dasselbe.

Wir wollen hier nicht weiter auf diese analytisch wichtige Frage eingehen; ich verweise dieserhalb auf das Schrifttum (25).

Von Bedeutung ist noch eine Mitteilung von A. JUNG (25) über die Löslichkeit von Harnsäure bei verschiedenen p_H. Außer

von dem letzteren ist das Ergebnis auch von der Art des Puffergemisches, mit dem die Prüfung vorgenommen wird, abhängig. Wahrscheinlich verbindet sich die Harnsäure mit verschiedenen Anionen zu komplexen Ionen.

8. Gerbevorgang. Ebenso wie die Wirkung aller Enzyme ist auch die Wirksamkeit des Pankreatins gegenüber dem Elastin vom Wasserstoffexponenten abhängig. Aber der Wasserstoffexponent, bei dem die Zersetzung des Elastins optimal ist, hängt auch von der Konzentration ab, worin das Enzym und das Elastin miteinander reagieren. In verdünnten Lösungen hat die Zersetzung nur zwischen p_H 7,5—8,5 statt, in konzentrierteren dagegen zwischen $p_H = 5{,}5$ bis 8,5. Bezüglich der Erklärung sei auf die Veröffentlichung von WILSON und DAUB (26) verwiesen.

Eine andere Frage, die mit dem Gerbvorgang in Verbindung steht, ist die Diffusionsgeschwindigkeit von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten in ein Gelatinegel. Diese Geschwindigkeit ist nach WILSON und KERN (26) sowohl eine Funktion des Nichttanningehaltes als auch des p_H. So hat Gambir sein höchstes Durchdringungsvermögen bei $p_H = 6$; wenn p_H kleiner ist als 3, geschieht nichts mehr. Bei Quebrachoextrakt liegt letztere Grenze bei $p_H = 4{,}7$; dagegen diffundiert es noch rasch bei $p_H = 9$.

Von großer Bedeutung ist der p_H auch bei der Analyse von Gerbauszügen nach dem A.C.L.A.-Verfahren. Bei $p_H = 8$ findet man einen höchsten Gerbstoffgehalt [WILSON und KERN (26)]. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf das Schrifttum verwiesen (26).

9. Bodenuntersuchung. Bei der Beurteilung von Boden ist die Kenntnis des Wasserstoffexponenten des Extraktes und gleichfalls die Neutralisationskurve des letzteren von Bedeutung. Da in diesem Falle mit der Messung von $[H^{\cdot}]$ durch die Wasserstoffelektrode viel Schwierigkeiten verbunden sind (17), wird die colorimetrische Methode auch hier gute Dienste leisten.

Durch einige Beispiele will ich erläutern, daß zwischen dem p_H des Bodenauszuges und dem Auftreten von Krankheiten bei verschiedenen pflanzlichen Gewächsen weitgehende Beziehungen bestehen. So hat sich u. a. ergeben, daß Erbsen nur in alkalischem, nicht in saurem Boden wachsen wollen. Umgekehrt tritt die sog. „Haferkrankheit der Moorkolonien" nie auf, wenn die Reaktion des Bodens sauer ist.

Die Ernte an Kleeheu ist um so größer, je mehr die saure Reaktion des Bodens abnimmt, also je mehr p_H sich nach 7 hin ändert. So machen J. HUDIG und C. MEYER (27) folgende Angaben:

Ernte an Kleeheu	p_H der Bodenaufschwemmung
5,1	5,2
26,4	6,48
25,4	6,48
36,9	7,74
36,8	7,74

Nach GILLESPIE und LEWIS (27) kommt das Übel der schorfigen Kartoffeln nicht mehr auf Böden vor, deren p_H niedriger als 5,16 liegt.

Aus diesen einzelnen Angaben [vgl. im übrigen das Schrifttum (27)] geht genügend hervor, daß man bei der Lösung der meisten Fragen auf pflanzenpathologischem Gebiete besonders die Rolle beachten muß, die die Wasserstoffionenkonzentration bei verschiedenen Vorgängen spielt.

10. Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln. Für die Beurteilung von Wein, Bier und Fruchtsäften ist die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration von Bedeutung (28). Wenn diese Flüssigkeiten stark gefärbt sind, kann die colorimetrische Bestimmung nicht direkt angewendet werden. In vielen Fällen kann man dann, ohne die Beschaffenheit der zu untersuchenden Flüssigkeit viel zu verändern, dieselbe mit etwas Kohle entfärben und dann die Bestimmung ausführen. Auch von anderen Flüssigkeiten ist die Kenntnis von p_H von Bedeutung.

Eine interessante Untersuchung über die Geschwindigkeit der Zerstörung von Vitaminen bei verschiedenen Temperaturen wurde von LA MER, CAMPBELL und SHERMAN (28) veröffentlicht. Die Verfasser arbeiteten mit Tomatensamen und erhielten folgende Ergebnisse:

p_H vor dem Erwärmen	p_H nach dem Erwärmen	Prozentuale Zerstörung des Vitamins
4,3	4,3	50 2
5,2	4,9	58,3
9,2	7,5	61,8
10,9	8,3	63
10,9	8,3	92,5

Man wird aus diesen Zahlen den Schluß ziehen können, daß die Zerstörung vom p_H innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist.

Da die Wirkung der Vitamine in alkalischer Umgebung mehr als in saurer Lösung abnimmt, wiesen Mc CLENDON und SHARP (28) darauf hin, daß es von Bedeutung ist, von den verschiedenen Säften der Nahrungsmittel den Wasserstoffexponenten zu kennen. Von CLARK und LUBS (32) sind bereits verschiedene Stoffe untersucht und darin folgende Werte gefunden worden:

Substanz	p_H (bei Zimmertemperatur)	nach Sterilisierung im Autoklaven
Molken	1,64—2,56	—
Essig	2,36—3,21	—
Äpfelsaft	3,76—5,65	3,8
Pflaumensaft	4,12—9,44	4,3
Bierwürze	4,91—8,55	—
Wurzelsaft	5,21—9,27	5,2
Gurkensaft	5,08	5,1
Schnittbohnensaft	5,23—8,63	5,2
Bananensaft	4,62	4,6
Kartoffelsaft	6,06—9,44	6,1
Saft von süßen Kartoffeln	5,80—8,73	—
Ahornsaft	6,75—6,8	—
Rübensaft	6,07—8,75	6,1

Ferner geben sie an, daß in der Literatur folgende Werte zu finden sind:

	p_H		p_H
Muskelsaft	6,8	Traubensaft	3,0—3,3
Pankreasextrakt	5,6	Apfelsinensaft	3,1—4,1
Milch	6,6—7,6	Rhabarbersaft	3,1
Mehlauszug	6,0—6,5	Erdbeersaft	3,4
Bier	3,9—4,7	Ananassaft	3,4—4,1
Wein	2,8—3,8	Tomatensaft	4,2
Citronensaft	2,2	Pflanzenzellsaft	5,3—5,8
Kirschensaft	2,5		

Auch Mc CLENDON und SHARP (28) bestimmten den p_H von einzelnen Saftarten und fanden, daß dieser durch Kochen nicht nennenswert verändert wird; im allgemeinen wird die Flüssigkeit etwas saurer.

So geben MC CLENDON und SHARP folgende Beispiele an:

Gegenstand	p_H direkt	p_H nach Kochen
Saft von jungen Wurzeln .	5,85	5,80
Kartoffelsaft	5,57	—
Kohl	5,90	5,78
Apfelsinensaft	3,55	3,55
Citronensaft.	2,32	2,30

JENNY HEMPEL (28) fand die folgenden Zahlen an Citronensaft. Ich gebe hierbei gleichzeitig die von ihr bestimmten Neutralisationszahlen gegen Lackmus und Phenolphthalein wieder. Die letzten Zahlen sind ausgedrückt in ccm 0,2 n-Lauge in 100 ccm.

p_H	Neutralisationszahl	
	gegen Lackmus	gegen Phenolphthalein
2,19	527,7	540,0
2,25	502,1	518,0
2,24	536,0	539,0

Über die Reaktion von Pflanzensäften und des Saftes von Pflanzenzellen sei auf das Schrifttum (28) verwiesen.

Von besonderer Bedeutung ist die Kenntnis der [H˙] von Milch sowohl in bezug auf die Tauglichkeit derselben als in bezug auf ihre Verwendung zur Käserei. — MORRES (29) wies darauf hin, daß die Alkoholprobe für die Beurteilung von Milch nicht genügt. Er fügt darum gleichzeitig einen Indicator hinzu, nämlich Alizarin, und beobachtet die Farbe. Diese Probe ist bekannt unter dem Namen Alizarinprobe. Sie wurde durch DEVARDA (29) sehr ungünstig kritisiert. Ohne Alkohol erhält man viel besser einen Eindruck des Säuregrades der Milch. Als Indicator gebrauchte ich Phenolsulfophthalein (Phenolrot), das durch normale Milch auf eine saure Zwischenfärbung (Rahmfarbe mit Stich in rot) gefärbt wird. Mit Hilfe einer Farbskala kann man dann die [H˙] von Milch beurteilen. Besser sind die Farben zu beurteilen, wenn man außer Phenolrot zudem ein wenig Kaliumoxalat zufügt. Die Reaktion wird dann stärker alkalisch. BAKER und VAN SLYKE (29) gebrauchen Bromkresolpurpur als Indicator. Ein Tropfen einer gesättigten Lösung dieses Indicators gibt mit 3 ccm Milch eine gräulich-blaue Färbung. Diese Farbe wird durch Säuren und Erhitzen über den Pasteurisierungspunkt heller. Die Farbe ist dunkelblau, wenn der Milch Wasser

oder alkalisch reagierende Salze zugesetzt sind, ebenso wenn sie von euterkranken (an Mastitis leidenden) Kühen stammt. Bei der Untersuchung von 350 Proben Marktmilch fanden BAKER und VAN SLYKE, daß ihr Verfahren bei der Prüfung von Milch von großem Werte ist.

Auch kann man die Säure- oder Alkalibildung nach 24stündigem Stehen in einem sterilen Rohr mit der Bromkresolpurpurprobe prüfen.

Beim Brotbacken ist die Beschaffenheit des erhaltenen Erzeugnisses von dem p_H des Teiges abhängig, von dem man ausgeht. Eine wichtige Untersuchung hierüber wurde von H. JESSEN-HANSEN (28) angestellt, dessen Ergebnisse hier kurz angegeben seien. Für den Teig von jedem Weizenmehl besteht ein Optimum an dem p_H, bei dem das Brot, das daraus gebacken wird, die beste Beschaffenheit hat. Dies Optimum entspricht einem p_H in der Nähe von 5; bei guten Mehlsorten liegt das Optimum bei einem höheren p_H, also bei einer niedrigeren Wasserstoffionenkonzentration; umgekehrt hat der Teig eines Mehles von schlechter Beschaffenheit das Optimum bei kleinerem p_H; so fand HANSEN bei Teig von Taganrog-Weizen das Optimum bei $p_H = 5{,}85$ (die Dichte des daraus bereiteten Brotes betrug 2,92), für Oceanien-Weizen bei $p_H = 4{,}70$ (Dichte des Brotes 2,80). Die Art der Säure, mit der man den Teig auf den gewünschten p_H bringt, hat wenig Einfluß auf die Beschaffenheit des Brotes. Die Mittel, die man anwendet, um die Güte des Brotes zu erhöhen, wie Salze von Auminium, Zink, Kupfer und primäres Phsophat, erhöhen alle die Acidität des Mehles, ein Umstand, dem die günstige Wirkung zugeschrieben werden muß.

E. J. COHN, P. H. CATHCART und L. J. HENDERSON (28) geben eine praktische Prüfung an, die auf den besprochenen Eigenschaften des Teiges beruht. Wir können die Reaktion die „Methylrotreaktion" von Brot nennen. Man kann von einer Brotaufschwemmung den p_H gegen Methylrot bestimmen; einfacher ist es indessen, einen Tropfen Indicator auf eine Brotschnitte fallen zu lassen und die Farbe mit einer Farbenskala von Methylrot zu vergleichen. Jede Zwischenfärbung entspricht einem bestimmten p_H. Die Farbe des Brotauszuges, mit dem Indicator versetzt, ändert sich gleichmäßig mit der der Brotschnitte, auf die Methylrot getropft ist.

Die Verfasser lassen vor Ausführung der Probe das Brot gut sauber schneiden und darauf auf eine Stelle nicht weit von der Mitte 4 Tropfen 0,02% Methylrot in 60 proz. Spiritus tropfen. Nach 5 Minuten wird die Farbe beurteilt. Bei gutem Brot liegt p_H in der Nähe von 5,4. Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. die Literatur (28).

Der saure Geschmack von Wein u. dgl. Stoffen ist in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Bei einiger Übung kann man aus dem sauren Geschmack von Wein selbst annähernd die Wasserstoffionenkonzentration ableiten. Bezüglich weiterer Einzelheiten wird auf die Arbeiten von TH. PAUL (28) verwiesen.

11. Zuckerindustrie (30): Eine interessante Untersuchung wurde unlängst von J. F. BREWSTER und W. G. RAINES (30) veröffentlicht. Wenn man Zuckersaft nur mit Kalk reinigt, wird die beste Niederschlagung der Verunreinigungen bei neutraler Reaktion erzielt, also bei $p_H = 7,0$. Diese Reaktion kann man passend gegen Phenolrot neben Puffergemischen prüfen. Auch kann man ohne Puffergemische auskommen, wenn man so viel Kalk zusetzt, bis Bromkresolpurpur alkalisch ist, und darauf noch so viel, bis der Titrier-Säuregrad 0,25—0,50 ccm n-Säure auf 100 ccm Saft beträgt.

Wenn man den Saft mit schwefliger Säure zwecks Bleichung behandeln will, kann man dies am besten bei einem p_H von etwa 3,8 (gegen Methylorange geprüft) und bei einer Titrieracidität von 5 vornehmen. Darauf setzt man so viel Kalk zu, bis $p_H = 7$ ist.

Das untenstehende Beispiel gibt einen Eindruck der Pufferkapazität von Rohrzuckerkraft. Die Titrieracidität ist hier in ccm 0,1 n-Natronlauge auf 10 ccm Saft bei Neutralisation gegen Phenolphthalein ausgedrückt. Die zugesetzte Kalkmenge ist auf ccm 0,1 n-Kalk für 10 ccm Saft umgerechnet.

Acidität	10,25	9,40	8,85	7,95	7,00	5,50	4,75	4,00	2,80	2,00	1,30	0,70	0,00
Zugesetzter Kalk	0,00	0,85	1,40	2,30	3,25	4,75	5,50	6,25	7,45	8,25	8,95	9,55	10,25
p_H	3,0	3,4	3,4	3,6	4,5	5,4	5,6	5,8	6,0	6,4	6,8	7,4	8,4

Bei der Entfärbung von Rohrzuckersaft durch Kohle hat der Wasserstoffexponent große Bedeutung; vgl. u. a. TURRENTINE und TANNER (30). Nach BREWSTER und RAINER (30) nimmt

die entfärbende Wirkung durch Kohle zu, je mehr die Wasserstoffionenkonzentration zwischen $p_H = 4$ bis 8 steigt.

12. Pharmazie (31): R. L. LEVY und G. E. CULLEN (31) gingen der Zersetzung von krystallinischem Strophanthin in wässeriger Lösung nach. Bei der Sterilisation fanden sie, daß der p_H der Lösung oft durch Alkaliabgabe des Glases von 6 bis auf 9 stieg. (In Jenaer Glas wird das nicht geschehen.) Das beste ist, das Strophanthin für klinische Zwecke in einem 0,02 molaren Phosphatpuffer mit einem p_H von 7,0 zu lösen und darin zu sterilisieren.

MACHT und SHOHL fanden, daß die Stabilität von Benzylalkohol durch Spuren Alkali stark verringert wird; darum muß in gutem Glase sterilisiert werden.

A. RIPPEL (31) fand, daß einige Alkaloidsalze, besonders in alkalischer Lösung, bei der Sterilisation zersetzt werden.

J. R. WILLIAMS und M. SWETT (31) stellten eine Untersuchung über den p_H von destilliertem Wasser, von physiologischer Salzlösung, Glykose und anderen Lösungen für Einspritzungen in die Blutbahn an und wiesen darauf hin, daß man bis jetzt dem p_H derartiger Lösungen nicht genug Aufmerksamkeit gewidmet hat.

Nach den Mitteilungen des Mulford Biol. Lab. (31) hat Salvarsan, d. h. das Hydrochlorid des Diaminodiazoarsenobenzols in Lösung eine saure Reaktion, und zwar ist $p_H = 4{,}8$. Vor der Einspritzung muß die Lösung neutralisiert werden. Mit zwei Äquivalenten Natronlauge fällt die freie Base aus, mit 3 Äquivalenten entsteht das lösliche Mononatriumsalz, mit 4 Äquivalenten das lösliche Dinatriumsalz mit $p_H = 9{,}4$ in Lösung, welch letzteres zur Einspritzung geeignet ist.

13. Biochemische, bakteriologische und physiologische Untersuchung. Bei allen biochemischen und bakteriologischen Prozessen spielt die Wasserstoffionenkonzentration eine große Rolle. Enzyme und Bakterien haben bei einer bestimmten $[H^{\cdot}]$ eine optimale Wirkung, Proteinstoffe werden bei einer bestimmten $[H^{\cdot}]$ (dem isoelektrischen Punkt) vollständig ausgeflockt oder verändern ihr elektrisches Zeichen. Die $[H^{\cdot}]$ von Körperflüssigkeiten wie Urin, Darmsaft, Mageninhalt, Blut, schwankt unter normalen Umständen zwischen sehr engen Grenzen. In vielen Fällen wird man bei Untersuchungen dieser Art wieder von der colorimetrischen Bestimmung der $[H^{\cdot}]$ nützlichen Ge-

brauch machen können. Wegen der großen Ausdehnung des Gegenstandes und der ausführlichen Literatur darüber (32) kann hier nicht ausführlich darauf eingegangen werden. Besonders sei darauf hingewiesen, daß CLARK (32) in seinem Buche eine vollständige Literaturübersicht über die Bedeutung des p_H in den verschiedenen Zweigen der Chemie und besonders der Biochemie gibt.

Literaturverzeichnis zum fünften Kapitel.

1. Vgl. MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, S. 113.
2. KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER: Ann. d. Physik (4) Bd. 20, S. 512. 1909.
3. WELLS, R. C.: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 2187. 1922. — BAYLISS: Chem. abstr. Bd. 16, S. 772. 1922. — PRIBUS, CASTLETT und BAYLISS: Chem. abstr. Bd. 16, S. 1120. 1922.
4. TILLMANNS: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 38, S. 1. 1919; Bd. 42, S. 98. 1921. — MASSINK, A.: De beteekenis der waterstofionenconcentratie in het algemeen beschouwd, met gegevens over onze Waterleidingen. Rapport van de Negende Conferentie over Voedingsmiddelenscheikunde 1920. — HEYMANN, J.: De beteekenis der waterstofionenconcentratie voor drinkwater voor een bepaald bedryf in zyn opeenvolgende stadia. Rapport voor de Negende Conferentie over Voedingsmiddelenscheikunde 1920. — KOLTHOFF: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 41, S. 97, 112. 1921; vgl. auch GREENFELD und BAKER: Journ. of the ind. eng. Chem. Bd. 12, S. 989. 1920. — WOLMAN und HANNAN: Chem. abstr. Bd. 15, S. 3703. 1921. — HANNAN: Chem. abstr. Bd. 16, S. 1120. 1922.
5. AUERBACH und PICK: Arb. a. d. Reichs-Gesundheitsamte Bd. 38, S. 243. 1912.
6. CULLEN, G. E. und A. B. HASTINGS: Journ. of biol. chem. Bd. 52, S. 517. 1922.
7. MICHAELIS, L.: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 42, S. 75. 1921.
8. SÖRENSEN und PALITZSCH: Biochem. Zeitschr. Bd. 24, S. 387. 1910.
9. RINGER, W. E.: Verhandelingen uit het Ryksinstituut voor het onderzoek der zee 1908. vergl. auch LEGENDRE, R.: Cpt. rend. de l'acad. des Scienc. Bd. 175, S. 773 1922.
10. KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1918, III (3), S. 608.
11. HINTZ und GRÜNHUT: Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Reichs-Gesundheitsamtes. Leipzig 1907.
12. AUERBACH: Arb. a. d. Reichs-Gesundheitsamte Bd. 38, S. 562. 1912.
13. MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration S. 115.
14. WILSON, COPELAND und HEISIG: Journ. of the ind. eng. chem. Bd. 13, S. 406. 1921; Bd. 14, S. 128. 1922. — WILSON: Chem. abstr. Bd. 16, S. 454. 1922.

15. Arrhenius, Olaf: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 521. 1922.
16. Hatfield, W. D.: Journ. of the ind. eng. chem. Bd. 14, S. 1038. 1922.
17. Salm: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 57, S. 471. 1907; Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 10, S. 341. 1904; Bd. 12, S. 99. 1906; s. auch Tizard: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 97, S. 2490. 1910. — Eydman: Recueils des travaux chim. des Pays-Bas Bd. 25, S. 83. 1906. — Kastle: Amer. chem. Journ. Bd. 33, S. 46. 1905. — Prideaux: Journ. of the chem. soc. Bd. 99, S. 1224. 1911. — Veley: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 22, S. 213. 1906; Bd. 23, S. 284. 1908.
18. Kolthoff: Pharmac. Weekbl. Bd. 57, S. 514. 1920.
19. Kolthoff: Recueils des travaux chim. des Pays-Bas Bd. 39, S. 672. 1920.
20. S. u. a. Noyes: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 11, S. 495. 1893. — Trevor: ebenda Bd. 10, S. 321. 1892. — Smith: ebenda Bd. 25, S. 144, 193. 1898. — Enklaar: Chem. Weekbl. Bd. 8, S. 824. 1911. — Dhatta und Dhar: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 107, S. 824. 1915. — Mc Coy: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 30, S. 688. 1908. — Chandler: ebenda Bd. 30, S. 694. 1908.
21. Wood: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 83, S. 568. 1903; Bd. 89, S. 1831. 1906. — Veley: ebenda Bd. 93, S. 652, 2114, 2122. 1907; Bd. 95, S. 1. 1908; auch Bd. 79, S. 863. 1901; Bd. 87, S. 26. 1905; Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 54, S. 561. 1906. — Tizard: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 97, S. 2477. 1910. — Barratt: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 16, S. 130. 1910. — Denham: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 93, S. 41. 1908. — Ley: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 30, S. 193. 1899. — Bruner: ebenda Bd. 32, S. 132. 1900. — Vesterberg: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 99, S. 11. 1917. — Löfmann: ebenda Bd. 107, S. 241. 1919. — Goodwin: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 21, S. 15. 1896. — Wells: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 31, S. 1027. 1907. — Wagner, C. L.: Monatsh. f. Chem. Bd. 14, S. 91. 1913. — Bjerrum, N.: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 59, S. 350. 1907; vgl. weiter Lunden: Samml. techn. Vorträge Herz Bd. 14, S. 32. 1908. — Landolt - Bornstein - Roth: Tabellen 1912.
22. Kolthoff: Pharmac. Weekbl. Bd. 54, S. 1046. 1917; Bd. 57, S. 252, 474, 787. 1920. — Evans: Analyst Bd. 46, S. 393. 1921.
23. Karlsson, K. G.: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 119, S. 69. 1921. — von Euler, H. und Svanberg: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 115, 139. 1921.
24. Michaelis, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration I. Zweite Auflage. Berlin 1922. S. 52.
25. Blum, W.: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 38, S. 1282. 1916. — Auerbach, F. und H. Pick: Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt Bd. 38, S. 243. 1912; Biochem. Zeitschr. Bd. 48, S. 425. 1913. — Michaelis, L. und P. Rona: Biochem. Zeitschr. Bd. 67, S. 182. 1914. — Jung: Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 688. 1922; Shohl: Journ. biol. chem. Bd. 50, S. 527. 1922; vgl. auch Handbücher über Physikalische Chemie.

26. ATKIN, W. R.: Journ. of soc. leather trades chem. Bd. 4, S. 248, 268. 1920; Journ. of ind. eng. chem. Bd. 14, S. 412. 1922. — ATKIN, W. R. und F. C. THOMPSON: Journ. of soc. leather trades chem. Bd. 4, S. 143. 1920. — BALDERSTON, L.: Journ. americ. chem. leather assoc. Bd. 8, S. 370. 1913. — PROCTER, H. R.: Trans. Farad. soc. Bd. 16, S. 40. 1921. — PROCTER, H. R. und J. A. WILSON: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 109, S. 307, 1327. 1916. — THOMAS, A. W. und S. B. FOSTER: Journ. of ind. eng. chem. Bd. 14, S. 132. 1922. — THOMAS, A. W. und M. W. KELLEY: Journ. of ind. eng. chem. Bd. 13, S. 65. 1921; Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 195. 1922. — WILSON, J. A.: Journ. americ. leather chem. assoc. Bd. 12, S. 108. 1917; Bd. 5, S. 268. 1921. — WILSON, J. A. und G. DAUB: Journ. of ind. eng. chem. Bd. 13, S. 1137. 1921; Bd. 14, S. 1128. 1922. — WILSON, J. A. und A. KERN: Journ. of ind. eng. chem. Bd. 13, S. 1005. 1921. — WILSON, J. A. und A. F. GALLUN: Journ. of ind. eng. chem. Bd. 15, S. 71, 267. 1923.

27. SHARP und HOAGLAND: Journ. agric. research. Bd. 7, S. 123. 1916; Bd. 12, S. 139. 1918. — HOAGLAND: Journ. agric. research Bd. 18, S. 73. 1919. — HUDIG und STURM: Verslagen Landbouwk. Onderzoekingen der Rykslandbouwproefstations Bd. 23, S. 85. 1919; Bd. 26, S. 60. 1922. — KNIGHT: Journ. ind. eng. chem. Bd. 12, S. 457. 1920. — BLAIR und PRINCE: Soil science Bd. 9, S. 253. 1920. — GAINY: Science Bd. 48, S. 139. 1918. — JOFFE: Soil science Bd. 9, S. 261. 1920. — MORSE: Journ. ind. eng. chem. Bd. 10, S. 125. 1918. — STEPHENSON: Soil science Bd. 8, S. 41. 1919. — WHERRY: Journ. Wash. acad. science Bd. 6, S. 672. 1916; Bd. 8, S. 589. 1918; Bd. 9, S. 305. 1919; Bd. 10, S. 217. 1920. — NIELS BJERRUM und GJALDBAEK: Den. Kgl. Veterinär-Og. Landbohojskole Aarsskrift 1919. — SEIDEL, TH.: Bull. sect. scient. de l'acad. Romania Bd. 2, S. 38. 1913. — KELLY und BROWN: Soil science Bd. 12, S. 261. 1921. — ATKINS, W. R.: Sci. Proc. Roy. Dubl. Soc. Bd. 16, S. 369. 1922; vgl. Chem. abstr. Bd. 16, S. 1477. 1922; Nature Bd. 108, S. 80, 568. 1921; Chem. abstr. Bd. 16, S. 136. 1922. — FISHER, E. A.: Nature Bd. 108, S. 306. 1921; Chem. abstr. Bd. 16, S. 770. 1922. — BURGESS, P. S.: Science Bd. 55, S. 647. 1922. — OLSEN, C.: Meddel. fra Carlsberg laborat. Copenhagen Bd. 15, S. 1. 1921; Chem. abstr. Bd. 16, S. 3998. 1922. — ARRHENIUS, O.: Cairo sc. j. Bd. 10, S. 25. 1921; Chem. abstr. Bd. 16, S. 3725. 1922. — PRESCOTT, J. A.: Cairo sc. j. Bd. 10, S. 58. 1921; Chem. abstr. Bd. 16, S. 3725. 1922. — GILLESPIE, L. J. und LEWIS: Soil science Bd. 6. S. 219. 1915. — FISHER, E. A.: Journ. of agr. sc. Bd. 11, S. 45. 1921. — SWANSON, LATSHAW und TAGUE: Journ. of agr. res. Bd. 20, S. 855. 1921. — DEMOLON: Amer. sc. agron. Bd. 37, S. 97. 1920. — HISSINK, D. J. und J. v. D. SPEK: Versl. Landb. Onderz. Bd. 27, S. 133. 1922. — PRATOLONAS, U.: Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 243. — BRADFIELD, R.: Journ. Americ. chem. soc. Bd. 45, S. 1243. 1923.

28. DUBOUX: Thése Lausanne 1907. — DUTOIT et DUBOUX: Journ. suisse pharm. chim. Bd. 133. 1910. — PAUL, TH.: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 28, S. 509. 1914; Zeitschr. f. Elektro-

chem. Bd. 21, S. 80, 542. 1915; Bd. 23, S. 65. 1917; Bd. 28, S. 435. 1922; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 2124. 1916. — EMSLÄNDER: Kolloid. Zeitschr. Bd. 13, S. 156. 1913; Bd. 14, S. 44. 1914; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen Bd. 37, S. 2, 16, 27, 37, 164. 1915; Bd. 38, S. 196. 1916; Bd. 42, S. 127, 135. 1919. — ADLER: Biochem. Zeitschr. Bd. 77, S. 146. 1915; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen Bd. 38, S. 129. 1916. — LÜERS: Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen Bd. 37, S. 79, 334. 1914. — Ders.: Biochem. Zeitschr. Bd. 114. 1920; über die Bedeutung von pH bei Brot vgl. COHN - CATHCART und HENDERSON: Biochem. Journ. Bd. 36, S. 581. 1918. — JESSEN-HANSEN: Cpt. rend. des séances de l'acad. des sciences Carlsberg Bd. 10, S. 170. 1911. — WAHL: Journ. ind. eng. chem. Bd. 7, S. 773. 1915; BAILEY und COLLATZ: Science Bd. 51, S. 374. 1920. — BAILEY und PETERSON: Journ. ind. eng. chem. Bd. 13, S. 91. 1921. — SWANSON und TAGUE: Chem. Abstr. Bd. 14, S. 552. 1920; über Essig s. BRODE und LANGE: Arb. a. d. Reichs-Gesundheitsamte Bd. 30, S. 1. 1909. — HEMPEL, JENNY: Cpt. rend. du Lab. de Carlsberg Bd. 13, S. 1. 1917. — ATKINS: Chem. Abstr. Bd. 16, S. 1478. 1922. — MERL, TH. und J. DAIMER: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 42, S. 273. 1922. — LA MER, V. K., H. L. CAMPBELL und H. C. SHERMAN: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 172. 1922.

29. MC CLENDON und SHARP: Journ. of biol. chem. Bd. 38, S. 531. 1919. — MORRES: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 22, S. 459. 1911. — DEVARDA: Milchwirtschaftl. Zentralbl. Bd. 43, S. 154. 1914. — BAKER und VAN SLYKE: Journ. of biol. chem. Bd. 40, S. 357. 1919; s. auch ALLEMANN: Biochem. Zeitschr. Bd. 45, S. 346. 1912. — CLARK: Journ. of med. research Bd. 31, S. 431. 1915. — TILLMANS, J. und W. OBERMAIR: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 40, S. 23. 1920.

30. BREWSTER, J. F. und W. G. RAINER: The Louisiana Planter & Sugar Manufact. Bd. 69, 167. 1922. — SJÖSTROM, O. A.: Journ. ind. eng. chem. Bd. 14, S. 941. 1922. — BREWSTER und RAINER: Journ. ind. eng. chem. Bd. 13, S. 1043. 1921. — TURRENTINE und TANNER: Journ. ind. eng. chem. Bd. 14, S. 19. 1922.

31. MASSUCCI, P.: Journ. Americ. pharm. assoc. Bd. 11, S. 504. 1922. — LEVY, R. L. und G. E. CULLEN: Journ. of exp. med. Bd. 31, S. 267. 1920. — MACHT und SHOLL: Journ. of pharmacol. a. exp. therapeut. Bd. 16, S. 60. 1920. — RIPPEL, A.: Arch. d. Pharmazie Bd. 258, S. 287. 1920. — WILLIAMS und SWETT: Journ. of the Amer. med. assoc. Bd. 78, S. 1024. 1922. — MELLON, R. R., E. A. SLAGLE und S. F. ACREE: Journ. of the Amer. med. assoc. Bd. 78, S. 1027. 1922; Mitt. vom Mulford biol. Laborat. vgl. Pharmac. Weekbl. Bd. 59, S. 1364. 1922.

32. MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1914, wo Literatur angegeben ist. — CLARK und LUBS: Journ. of bacteriol. Bd. 2, S. 1, 109, 191. 1917; besonders jedoch CLARK, W. M.: The Determination of Hydrogen-Ions (Baltimore 1922), wo die ganze Literatur der letzten Zeit zusammengestellt ist.

Sechstes Kapitel.

Indicatorpapiere.

1. Anwendung der Indicatorpapiere. Ebenso wie die Indicatorlösungen haben die Papiere den Zweck, die Reaktion einer Flüssigkeit anzuzeigen. Wie wir sehen werden, hängt die Empfindlichkeit des Papiers von so vielen Umständen ab, daß man mit demselben im allgemeinen nicht genau die H-Ionenkonzentration bestimmen kann. Bei Puffermischungen kann man p_H angenähert mit Indicatorpapieren bestimmen (s. S. 139). Bei qualitativen Versuchen empfiehlt sich die Anwendung öfters; u. a. bei der Untersuchung von Gasen auf saure oder basische Bestandteile (z. B. Ammoniak, Essigsäure usw.). Ferner bedient man sich der Reagenspapiere bei der qualitativen Metalluntersuchung. Bei bestimmten Arbeiten soll $[H^{\cdot}]$ zwischen bestimmten (wenn auch weiten) Grenzen liegen. So muß die Wasserstoffionenkonzentration bei der Fällung der Kupfergruppe ungefähr 0,02—0,05 n betragen, damit Zink noch nicht (oder fast nicht!) mit niederschlägt und Blei und Cadmium fast vollständig. Man kann diesen Säuregrad auf Methylviolettpapier einstellen. Ferner soll bei der Fällung von Eisen, Aluminium und Chrom als basischen Acetaten und Formiaten $[H^{\cdot}]$ gleich 10^{-5} bis 10^{-6} sein. Deshalb wird die zu untersuchende Lösung so lange neutralisiert, bis die Reaktion auf Kongopapier nicht mehr und auf Lackmus noch sauer ist. Für die Untersuchung von Arzneimitteln haben die Indicatorpapiere eine Bedeutung bei der Identifikation. Starke Mineralsäuren reagieren auf Methylviolettpapier sauer, mäßig starke Säuren auf Kongopapier und sehr schwache Säuren auf Lackmus- oder Azolitminpapier. Starke Basen reagieren alkalisch auf Curcuma- oder Tropäolin-0-Papier, mäßig starke Basen auf Phenolphthaleinpapier und sehr schwache Basen auf Lackmus- oder Azolitminpapier. In der quantitativen Analyse werden die Reagenspapiere nicht viel verwendet, sie sind dazu im allgemeinen auch nicht zu empfehlen (1). In stark gefärbten Flüssigkeiten, wie in Fruchtsäften, Wein u. a., kann man keine Indicatorlösung verwenden, mit den Papieren erhält man jedoch gewöhnlich auch einen unscharfen Umschlag. Besonders ist dies der Fall, wenn die zu titrierende Lösung noch Puffermischungen enthält, wenn das

Papier schon anfängt, die Farbe zu ändern. In diesen Fälle[n] kann man die Titration besser nach anderen Verfahren ausführe[n] [mit der Wasserstoffelektrode oder konduktometrisch oder spektro-skopisch (2)]. Auch für die Bestimmung von schwachen Säure[n] (wie Essigsäure) neben starken Säuren sind Indicatorpapiere nich[t] zu empfehlen. Nach der Vorschrift von GLASER (3) erhält ma[n] einen unscharfen Umschlag.

2. Empfindlichkeit der Indicatorpapiere. Die Empfindlichkei[t] von Reagenspapieren hängt von verschiedenen Umständen ab welche wir unten näher besprechen werden. Zu bemerken ist daß die Empfindlichkeit immer kleiner ist als die von den In-dicatorlösungen, wenn man sie mit starken Säuren oder Base[n] bestimmt. Wenn man Puffermischungen gebraucht, so zeig[t] das Reagenspapier jedoch dieselbe Empfindlichkeit wie die ent-sprechende Indicatorlösung.

a) Art des Papiers. Geleimtes Papier wird im allgemeine[n] die Reaktion schärfer anzeigen als Filtrierpapier, weil der auf-gebrachte Flüssigkeitstropfen sich nicht so stark verteilt, so da[ß] die Reaktion auf einem kleineren Raum eintritt. Wenn ma[n] gefärbte Flüssigkeiten prüfen will, so ist Filtrierpapier vorzu-ziehen, zumal wenn die Farbe der Flüssigkeit und die von eine[r] der Indicatorformen gleich ist. Das Papier verursacht durc[h] seine Capillarwirkung eine Trennung in Farbstoff und farblos[e] Flüssigkeit, wenn der Farbstoff nämlich basischen Charakter ha[t]. In diesem Falle sehen wir die Reaktion am Rande des Tropfe[ns] deutlicher hervortreten. Die Empfindlichkeit des geleimte[n] Papiers ist viel geringer als die des Filtrierpapiers, wie KOLTHOFF (4) untersucht hat. Die Ursache ist wahrscheinlich, daß geleimte[s] Papier wenig Farbstoff aufnimmt. Die Empfindlichkeit vo[n] einigen geleimten Papieren findet man in untenstehender Tabel[le] (+ bedeutet schwache Reaktion; — keine Reaktion).

Empfindlichkeit des geleimten Papiers.

Indicator	10^{-3} n-HCl	$5 \cdot 10^{-4}$ n-HCl
Kongo	+	
Dimethylamidoazobenzol . . .	+	
Lackmus (sehr schwach gefärbt)	+	—

b) Art und Vorbehandlung des Filtrierpapiers. Weg[en] des kolloiden Charakters von vielen Indicatoren wurde unte[r]

sucht, ob die Vorbehandlung des Papiers mit verschiedenen Reagenzien, wie Salzsäure, Aluminiumchlorid, Natronlauge, von Einfluß auf die Empfindlichkeit war. Nach der Behandlung mit Salzsäure oder Aluminiumchlorid wurde so lange ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer auf Methylrot reagierte; wenn mit Lauge behandelt war, wurde ausgewaschen, bis das Wasser auf Phenolphthalein nicht mehr alkalisch reagierte. Die so vorbehandelten Papiere, wozu verschiedenartige Filtrierpapiere verwendet wurden, sind mit Kongo-, Dimethylgelb-, Azolitmin- und Phenolphthaleinlösung (s. sub 4) behandelt. Es zeigte sich sodann, daß die Vorbehandlung praktisch ohne Einfluß ist auf die Empfindlichkeit, wenn man von reinem Papier ausgeht. Wenn dies nicht der Fall ist, ist Behandlung mit Salzsäure genügend. Auch die Art des Filtrierpapiers ist von wenig Bedeutung, am empfindlichsten wurde das Papier von SCHLEICHER und SCHÜLL „für Capillaranalyse" befunden. Jedoch ist der Unterschied so gering, daß man praktisch wenig acht auf die Art des Papiers zu geben braucht.

c) Konzentration des Indicators im Papier. Ebenso wie beim Reagieren mit Indicatorlösungen hat auch bei den Papieren die Konzentration einen großen Einfluß auf die Empfindlichkeit. Wenn wir eine Indicatorsäure HJ betrachten, dann ist einfach abzuleiten (vgl. Kapitel II, S. 39), daß

$$[H^{\cdot}] = \frac{[HJ]}{[J']} K_{HJ} .$$

Im Falle von Kongosäure stellt [HJ] die Konzentration der blauen Form vor und [J'] die der roten. Wenn wir zwei Kongopapiere vergleichen, von denen das eine eine zehnmal größere Konzentration an Kongo enthält als das andere, so wird bei derselben $[H^{\cdot}]$ das eine Papier auch eine zehnmal größere Konzentration [HJ] enthalten. Wenn die Säure, d. h. die blaue Form, empfindlich neben J' nachweisbar ist, so wird das konzentriertere Kongopapier auch empfindlicher für Säure sein als das verdünntere. Allgemein gilt letzteres natürlich nicht, es hängt nämlich von der Empfindlichkeit ab, mit welcher die saure Form neben der basischen nachweisbar ist. Für Indicatorbasen gelten dieselben Betrachtungen. Das Gesagte gilt natürlich nur dann, wenn die Papiere aus reinen Indicatorlösungen bereitet sind. Dies ist z. B.

bei blauem und rotem Lackmuspapier nicht der Fall. Blaues Lackmuspapier enthält einen Überschuß an Base, rotes Lackmuspapier an Säure. Es ist also selbstverständlich, daß diese Papiere bis zu bestimmter Farbstoffkonzentration die $H^{\cdot}$ oder OH' um so empfindlicher anzeigen, aus um so verdünnteren Lackmuslösungen sie hergestellt sind. Auch gilt dies noch ein wenig für violettes Lackmuspapier, weil letzteres immer noch wenig Ampholyte enthält.

Der Einfluß von der Konzentration an Kongorot auf die Empfindlichkeit des Papiers findet man in folgender Tabelle.

Konzentration der Kongolösung, mit welcher das Papier durchtränkt wurde	0,01 n-HCl	0,005 n-HCl	0,001 n-HCl	0,0005 n-HCl	0,0002 n-HCl	0,0001 n-HCl
1% Kongo . .	+++ stark blauer Flecken	+++ stark blauer Flecken	+++ Flecken	+	+	—
0,1% „ . .	+++ stark blauer Flecken	+++	++ blauer Kreis, in derMitte rot	+	+ schwach	—
0,01% „ . .	+	+	±	—	—	—
0,001% „ . .	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle ergibt sich, daß man das empfindlichste Kongopapier erhält, wenn das Filtrierpapier mit 0,1 oder 1 proz. Kongorotlösung durchnäßt wird. Die Empfindlichkeit reicht dann noch bis 0,0002 n-HCl. Das 0,1 proz. Kongopapier ist am meisten zu empfehlen, weil die Farbänderung leicht zu sehen ist.

Bei Lackmus- und Azolitminpapier steigt die Empfindlichkeit, wenn die Konzentration des Indicators geringer wird. Dies ergibt sich auch aus folgender Tabelle. Das gewöhnliche Papier ist aus 1 proz. Lösungen bereitet.

Bei den Empfindlichkeitsbestimmungen mit Lauge soll man für die Verdünnung ganz reines, jedenfalls völlig kohlensäurefreies Wasser benutzen, sonst findet man eine viel geringere Empfindlichkeit, als in der Tat vorhanden ist.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß das empfindlichste Reagens für starke Säuren und Basen Azolitminpapier ist, das aus 0,1 proz. Indicatorlösung bereitet

Einfluß der Konzentration von Lackmus oder Azolitmin auf die Empfindlichkeit des Papiers.

Beschreibung des Papiers	Konzentration HCl				
	10^{-3} n	5×10^{-4}	2×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-5}
Blaues Lackmus 1%	++	—	—	—	—
„ „ 0,1%	+++	++	+	—	—
Violettes Lackmus	+++	++	+	—	—
Azolitmin 1%	+++	+++	++	+	—
„ 0,1%	+++	+++	++	+	—

Beschreibung des Papiers	Konzentration NaOH			
	10^{-3} n	4×10^{-4} n	2×10^{-4} n	10^{-4} n
Rotes Lackmus 1%	++	++	+	—
„ „ 0,1%	++	++	+	—
Violettes Lackmus	++	++	+	—
Azolitmin 1%	+++	+++	++	+
„ 0,1%	+++	+++	++	+

ist. Man kann damit die Anwesenheit von 10^{-4} n-Salzsäure und Natronlauge nachweisen. Auch für die schwächeren Säuren und Basen ist es das beste Papier.

Für Methylviolettpapier gilt, wie gesagt, dasselbe für Lackmus. Wenn es aus zu konzentrierten Lösungen bereitet ist, ist es fast nicht mehr brauchbar. Die Farbe des Papiers soll hellviolett sein; man erhält es so, indem man von einer 0,4 promill. Methylviolettlösung ausgeht. 0,01 n-Salzsäure färbt dieses Papier noch eben violett-blau, 0,1 n-HCl blaugrün und n-HCl gelbgrün.

Das Phenolphthaleinpapier verhält sich anders als die anderen Papiere. Es ist gleichgültig, ob das Papier vorbehandelt ist, der aufgesetzte Tropfen bleibt auf dem Papier liegen und diffundiert nicht oder nur sehr langsam. Für die Bereitung des Papiers wurde 1 und 0,1 proz. alkoholische Phenolphthaleinlösung verwendet. Wahrscheinlich sind diese Konzentrationen noch so groß, daß der Indicator beim Trocknen in den Capillaren des Papiers auskrystallisiert. Weil nun der Tropfen einige Zeit liegen bleibt, dauert es verhältnismäßig lange, bevor die alkalische Reaktion wahrnehmbar ist. Schneller erhält man ein Ergebnis, wenn man mit einem Stäbchen die Berührung zwischen Flüssigkeit und Papier befördert. Das Phenolphthalein löst sich dann.

Die Reaktion spielt sich also im Tropfen ab und nicht im Papier; wir könnten sie also auch in einem Capillarrohre vor sich gehen lassen. Die Empfindlichkeit des Phenolphthaleinpapiers ist, wie man leicht verstehen kann, dieselbe wie die der Indicatorlösung. So gab eine 0,0001 n-Natronlaugelösung mit dem Papier noch eine schwache Rosafärbung. Der Vorteil des Phenolphthaleinpapiers ist, daß man nach dem Aufsetzen des Tropfens keine Capillarerscheinungen wahrnimmt, wodurch die Beurteilung viel schärfer wird. Erst nach einiger Zeit diffundiert der Tropfen, und dann verschwindet die rote oder rosa Farbe des Indicators schließlich.

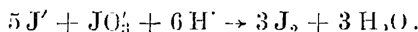
Auch bei anderen Papieren spielt die Konzentration des Indicators eine Rolle. In der Tabelle am Ende dieses Kapitels (S. 194) findet man die geeignetste Konzentration an Indicatorlösung angegeben.

d) Art der Reaktionsanstellung. Gewöhnlich setzt man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das Papier. Man kann letzteres auch in die Flüssigkeit hängen. Viel Vorteil bietet dies nicht; ich fand die Empfindlichkeit auf diese Weise immer geringer, als wenn man einen Tropfen auf das Papier setzte. Zudem soll man wegen der Capillarerscheinungen, infolge deren der Farbstoff diffundiert, schnell beobachten. Bei längerem Einhängen löst sich ein Teil des Farbstoffes, was durch Elektrolyte befördert wird [WALPOLE (5)].

e) Beschaffenheit der Lösung: Bis jetzt haben wir die Empfindlichkeit des Indicatorpapiers immer mit Lösungen von starken Säuren und Basen beurteilt. Die Empfindlichkeit ist, ausgenommen bei Phenolphthaleinpapier, immer geringer als die der zugehörigen Indicatorlösungen. Wenn wir z. B. eine 0,0001 n-Salzsäurelösung mit einer Mischung von etwa 90 ccm 0,1 n-Essigsäure und 10 ccm 0,1 n-Acetat vergleichen, so geben beide Flüssigkeiten mit Dimethylgelb ungefähr dieselbe Farbe. Beurteilt man jedoch auf Azolitminpapier, so reagiert die Essigsäure-Acetatmischung scheinbar viel stärker sauer als die Salzsäurelösung; hieraus ergibt sich also, daß ein Indicatorpapier die wirkliche Acidität oder die Wasserstoffionenkonzentration nicht gut anzeigt. Wenn auf irgendeine Weise Wasserstoffionen fortgenommen werden (durch Adsorption vom Papier oder durch Verunreinigungen vom Indicator oder Papier), so werden

keine H-Ionen nachgeliefert. Die Flüssigkeit wird hierdurch neutralisiert. Wenn man jedoch mit einer Puffermischung arbeitet, so haben Spuren von Verunreinigungen keinen Einfluß. Wenn man die Empfindlichkeit der Indicatorpapiere mit Puffermischungen beurteilt, so findet man daher, daß diese dieselbe ist wie die der Indicatorlösungen. Bei starken Elektrolyten geben die Indicatorpapiere jedoch mehr einen Eindruck von der Titrieracidität als von der Wasserstoffionenkonzentration.

Ein Papier, das einigermaßen einen Eindruck sowohl von der H'-Konzentration wie von der Titrieracidität gibt, ist Kaliumjodid-Jodatpapier. Jodid und Jodat reagieren miteinander nach der Gleichung:



$$5\,J' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O\,.$$

Die Reaktion ist eine Zeitreaktion, und die Geschwindigkeit ist sehr von [H'] abhängig. Aus der Gleichung ergibt sich, daß bei der Reaktion [H'] fortgenommen werden. Wenn wir also wieder 0,0001 n-HCl mit der Essigsäure-Acetatmischung auf Jodid-Jodatpapier vergleichen, so werden beide Lösungen im ersten Augenblick dieselbe braune oder blaue Farbe geben. Das mit dem Puffergemische behandelte Papier wird allmählich dunkler gefärbt werden, weil die fortgenommenen [H'] nachgeliefert werden. Bei der Salzsäure ist dies nicht der Fall.

3. Bestimmung der H-Ionenkonzentration mit Indicatorpapieren. Wir haben schon auf der vorigen Seite gesehen, daß Indicatorpapiere mit Puffermischungen ungefähr das Umschlagsgebiet des betreffenden Indicators angeben. Bei Anwesenheit von einer genügenden Menge Regulatoren kann man dann auch den Wasserstoffexponenten ziemlich genau schätzen. Auf Anregung von Professor SÖRENSEN hat Fräulein HEMPLE (6) dies versucht; sie fand Lacmoidpapier brauchbar zwischen p_H von 3,8—6,0. Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wurde auf das Papier gebracht, sodann wurde die Farbe verglichen mit der, welche Puffermischungen hervorbrachten. Die Genauigkeit geht ungefähr bis 0,2—0,5 p_H herab. HAAS (7) hat das Verfahren erweitert. Er gibt eine Vorschrift zur Bereitung von blauem und rotem Lacmoidpapier. Auf einige Streifen des Papiers bringt man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung.

Art des Papiers	Konzentration d. Indicat.-lösung	Anwendbar zwischen	Wahrnehmungszeit nach Aufbringen des Tropfens	Genauigkeit u Bemerkunge
Kongorot (gehärtetes Papier)	0,1%	$p_H = 2{,}5—4{,}0$	innerhalb 5 Min.	Ungefähr 0,2 Beim Eintroc wird der blaue I wieder rot.
Methylorange . . .	0,2%	$p_H = 2{,}6—4{,}0$	nach 2 Min.	Ungefähr 0,2 schnell beurt Kongopapier im gemeinen bess Einfluß Verdünnung g
Alizarin (gehärtetes Papier)	0,1%	$p_H = 4{,}6—5{,}8$	nach 5 Min.	Ungefähr 0,2 0,3 p_H.
Blaues Lacmoidpapier		$p_H = 4{,}6—6{,}0$	„ 5—10 Min.	0,2—0,3 p_H.
Brillantgelbpapier .	0,2%	$p_H = 6{,}8—8{,}5$	„ 5—60 „	0,2 p_H. Bei Anwesenheit Borsäure (Puff mischung) darf nicht eintrock lassen.
Rotes Lackmus . .		$p_H = 6{,}6—8{,}0$	„ 5—60 „	0,2 p_H. Bei wesenheit von säure nicht eintr nen lassen.
Blaues Lackmus . .		$p_H = 6{,}0—8{,}0$		
Azolitmin	1%	$p_H = 5{,}5—8{,}0$		
Phenolrotpapier . .	0,1%	$p_H = 7{,}0—8{,}2$	„ 2—30 „	0,2 p_H.
Kresolrotpapier . .	0,1%	$p_H = 7{,}6—9{,}0$	„ 2—30 „	0,2 p_H.
α-Naphtholphthalein (Capillarpapier) .	0,2%	$p_H = 8{,}2—9{,}5$	„ 5 Min.	0,2 p_H.
Curcumapapier . .	0,1%	$p_H = 7{,}5—9{,}5$	„ 10 Min.	0,2 p_H. Bei wesenheit von I säure nicht eintr nen lassen.
Thymolphthaleinpapier	0,1%	$p_H = 10—11$	„ 2 Min.	

Zu gleicher Zeit macht man mit Puffermischungen von bekannter [H˙] eine Reihe von Vergleichspapieren. Die Streifen werden langsam über Natronkalk (Kohlensäure muß ausgeschlossen werden) getrocknet. Während des Trocknens vergleicht man dann und

wann die Farbe; die eigentliche Bestimmung geschieht, wenn die Papiere ganz trocken sind. Die Vergleichung der Farben geschieht von der Mitte des Tropfens ab, am Rande ist die Farbe meistens wegen der Diffusion verwischt. Durch Bedecken der Papiere mit gutem Paraffin kann man eine Reihe mehr haltbarer Vergleichspapiere herstellen. Außer Lacmoidpapier verwendet HAAS noch andere Indicatoren:

Methylorangepapier	für p_H	= 2,4—3,8
Bromphenolblaupapier	„ „	= 3,4—4,6
Alizarinpapier	„ „	= 4,0—6,0
Azolitminpapier	„ „	= 6,2—8,0
Neutralrotpapier	„ „	= 7—9

Die Genauigkeit des Verfahrens geht nach HAAS von 0,4 bis 0,2 p_H herab. Für die Bestimmung von p_H in kleinen Flüssigkeitsmengen kann das Verfahren mit Vorteil verwendet werden. Jedoch soll man mit der Anwendung vorsichtig sein.

Ich habe das Verfahren zur Bestimmung von p_H mit Indicatorpapieren ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse seien hier nur kurz mitgeteilt. Im Gegensatz zu HAAS fand ich, daß man den Tropfen im allgemeinen nicht eintrocknen lassen muß, denn die Farbe wird dann sehr undeutlich, und geringe Unterschiede sind in dieser Weise schwer zu erkennen. Weiter ist es am besten, den Tropfen nicht mit einem Glasstäbchen, sondern mit einer Capillare auf das Papier zu bringen. So kann man mit 10—20 cmm Flüssigkeit auskommen. Im allgemeinen ist es am besten, gehärtetes Papier zu gebrauchen; auch Filtrierpapier von SCHLEICHER und SCHÜLL für Capillaranalyse ist oft für den Zweck sehr geeignet. Von großer Bedeutung ist auch die „Intensität“ der Pufferwirkung. Wenn man z. B. eine Phosphatmischung von $p_H = 7,0$ zehnmal verdünnt und die Farbe auf rotem Lackmuspapier beurteilt, so ist die unverdünnte Lösung scheinbar viel stärker alkalisch als die verdünnte Lösung. Es ist zu empfehlen, als Vergleichslösungen immer Puffermischungen anzuwenden, deren Pufferwirkung ungefähr dieselbe ist wie die der zu untersuchenden Lösung. Dann geht die Genauigkeit des Verfahrens bis ungefähr auf 0,2 p_H. Für die schnelle Untersuchung von Blutserum und Harn dürfte das Verfahren von Bedeutung sein. Wenn die zu untersuchende Lösung sehr flüchtige Säuren enthält (z. B.

Kohlensäure) und die Menge der nicht flüchtigen Säuren vernachlässigt werden kann, dann ist das Verfahren nicht zu verwenden.

Auf Einzelheiten kann nicht eingegangen werden [vgl. KOLTHOFF (8)]. In der Tabelle auf S. 190 sind Indicatorpapiere angegeben, welche nach meinen Befunden gut anwendbar sind.

4. Capillarerscheinungen bei Reagenspapieren. Die Capillarerscheinungen im Filtrierpapier sind schon öfters studiert worden. Bei Anstellung von Reaktionen auf Indicatorpapiere nimmt man sie auch wahr, besonders dann, wenn man sich der Empfindlichkeitsgrenze des Papiers nähert. Wenn man einen Tropfen 0,001 n-HCl auf Kongopapier setzt, bleibt der Kern des diffundierenden Tropfens rot, also alkalisch, darumhin bildet sich ein Kreis, welcher sauer reagiert, und dann folgt noch ein Wasserkreis. Bei Dimethylgelb-, Azolitmin-, Lackmus- und anderen Papieren kann man gleiche Erscheinungen wahrnehmen. Das Verhältnis zwischen den Radien des Wasser- und Säurekreises ist auf eine bestimmte Weise abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration [s. HOLMGREN und andere Literatur (9)]. Die Erklärung der Kreisbildung ist folgende: Das ganze Stück Papier ist bis zum sauren Kreise sauer; jedoch in der Mitte so wenig, daß die $[H^{\cdot}]$ nicht groß genug ist (wenn wir Kongopapier als Beispiel nehmen), die blaue Kongosäure zu bilden. Beim Aufsetzen des Tropfens diffundiert das Wasser am schnellsten, dann folgen die schnell beweglichen H-Ionen. So wird auf eine bestimmte Entfernung von der Mitte der Konzentrationsunterschied mit der ursprünglichen Lösung so groß, daß die Menge der adsorbierten H-Ionen genügend ist, um die saure Form des Indicators zu bilden. Es bildet sich dann der saure Kreis, der weiter als chemisches Filter wirkt und nur Wasser durchläßt.

Auch durch andere Ursachen können Capillarerscheinungen auftreten. So färbt eine Lösung von Ammoniumacetat rotes sowie blaues Lackmuspapier violett. Dennoch ist es deutlich, daß der Tropfen in der Mitte mehr blau un dam Rande mehr rot ist. Das Ammoniak wird also vom Papier stärker festgehalten als die Essigsäure. Viel stärker sind die beschriebenen Erscheinungen, wenn man mit Bleiacetat die Reaktion anstellt. Auf einige Entfernung von der Mitte des Tropfens bildet sich zuerst ein blauer Kreis (Adsorption von Bleihydroxyd), darumhin diffundiert die

Essigsäure, wodurch ein roter Kreis entsteht. Durch diese Erscheinungen läßt sich der Widerspruch erklären, der zwischen den verschiedenen Arzneibüchern über die Reaktion von Bleiacetat besteht. Mit Lackmuspapier kann man bei diesem Salze die Reaktion nicht mit Genauigkeit feststellen; letzteres soll geschehen mit Hilfe von Methylrotlösung. Bei hydrolytisch gespaltenen Salzen, wie Natriumacetat oder Ammoniumchlorid, läßt sich die saure oder alkalische Reaktion leicht mit Indicatorpapieren nachweisen.

5. Bereitung der Papiere. Nach GLASER bereitet man die Indicatorpapiere auf folgende Weise: Starkes, weißes Filtrierpapier wird mit Salzsäure und Ammoniak gereinigt, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach GLASER eignet sich das Papier von SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 595 hierzu am besten. Das getrocknete Papier tränkt man mit der Indicatorlösung. Wenn man weißes, geleimtes Papier verwendet — wozu gutes Briefpapier am besten zu gebrauchen ist —, wird letzteres mit der Lösung bestrichen. Die feuchten Papiere werden dann getrocknet, was am besten geschieht, indem man das Papier wie Wäsche auf Schnüren aufhängt und durch häufigeres Umhängen dafür sorgt, daß der Farbstoff sich möglichst gleichmäßig verteilt. Das Trocknen hat in Räumlichkeiten zu geschehen, welche gegen alkalische oder saure Dämpfe geschützt sind.

Blaues Lackmuspapier kann am besten nach der Vorschrift von GLASER (3) (S. 112) hergestellt werden, indem man Lackmuskuchen erst mit Alkohol auskocht. Der Rückstand wird getrocknet und mit kaltem Wasser ausgezogen. Zur Bereitung des blauen Papiers wird Filtrierpapier mit der wässerigen Lösung getränkt und dann getrocknet. Zur Entfernung des freien Alkalis wird mit Wasser ausgewaschen, was am besten auf einer Glasplatte geschieht. (Besser kann man, bevor man das Papier mit der Lösung tränkt, den Überschuß an Alkali und Säure fortnehmen.)

Rotes Lackmuspapier bereitet man nach GLASER aus der sauren Tinktur oder indem man das blaue Papier in verdünnte Schwefelsäure taucht und diese mit destilliertem Wasser auswäscht. Besser kann man es jedoch aus der wässerigen Lösung, mit welcher man auch das blaue Papier herstellt, bereiten. Dies wird auch von FRESENIUS und GRÜNHUT (10) angegeben. Die wässerige Lackmuslösung wird so lange mit Schwefelsäure ver-

Empfindlichkeitstabelle der Indicatorpapiere.

Art des Indicators	Konzentration Indicatorlösung, mit welcher das Papier getränkt wurde	Empfindlichkeit für HCl	Empfindlichkeit für NaOH	Bemerkungen
Hämatoxylin . .	0,2%	0,2 bis 1 n		von gelb nach kirschrot; sehr schön
Methylviolett .	0,4‰	10^{-2} n		mit 10^{-2} n-HCl blau; 10^{-1} n-HCl blaugrün; n-HCl grüngelb
Methanilgelb . .	0,2%	5×10^{-3} n		gelb → rot alk. sauer
Tropäolin 00 . .	0,2%	4×10^{-3} n		
Dimethylgelb .	0,2% (Alkohol)	4×10^{-4} n		
Kongo	0,1 „ (Wasser)	2×10^{-1} n		
Blaues Lackmus	1 %	10^{-3} n		
„ „	0,1%	2×10^{-4} n		
Violettes „	1 %	4×10^{-4} n	5×10^{-5}	
Azolitmin . . .	1 %	10^{-4} n	5×10^{-6}	
Rotes Lackmus	1 %		2×10^{-4}	
„ „	0,1%		10^{-4}	
α-Naphtholphthalein . .	0,1%		5×10^{-5}	
Brillantgelb . .	1 %		10^{-5}	gelb → rotbraun ↓ ↓ sauer alkalisch
Phenolrot . . .	0,1%		5×10^{-5}	gelb → rot ↓ ↓ sauer alkalisch
Kresolrot . . .	0,1%		5×10^{-5}	gelb — purpurrot
Phenolphthalein	1 %		5×10^{-6}	
„	0,1%		10^{-4}	
Curcuma . . .	0,2%		10^{-3}	gelb --- rotbraun ↓ ↓ sauer alkalisch
Thymolphthalein	0,1%		10^{-3}	farblos — blau
Tropäolin 0 . .	0,2%		3×10^{-3}	gelb --- rotbraun ↓ ↓ sauer alkalisch

setzt, bis die Farbe eben rot ist. Das Papier wird mit dieser Lösung getränkt. FRESENIUS und GRÜNHUT kochen die angesäuerte Lösung eine Viertelstunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Schlägt hierbei der rote Farbenton wieder in Violett

oder Blau um, so stellt man ihn mit Schwefelsäure wieder her und fährt damit fort, bis der gewünschte Farbton erreicht ist. Besser als rotes und blaues Lackmuspapier kann man das violette verwenden, mit dem man sowohl saure als alkalische Reaktion anzeigt. Die obengenannte wässerige Lösung des gereinigten Lackmus wird mit Säure auf den richtigen Farbton eingestellt, sodann wird das Papier mit der Lösung getränkt. Für die Herstellung von den anderen Indicatorpapieren geht man von Lösungen von reinen Präparaten aus. Alle Indicatorpapiere sollen gegen Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden. Licht entfärbt die meisten Papiere.

6. Empfindlichkeitsgrenze von Indicatorpapieren. Die Empfindlichkeit ist nur von denjenigen Indicatorpapieren angegeben, welche praktisch gut verwendbar sind. So habe ich Versuche gemacht mit Lacmoid — p-Nitrophenol 1% und 0,1% — Neutralrot-, Methylrotpapier u. a., jedoch waren die Farbänderungen nicht scharf erkennbar.

Die nebenstehenden Indicatorpapiere sind hergestellt aus gewöhnlichem Filtrierpapier. Die Konzentration der Indicatorlösung, mit welcher das Papier getränkt war, ist in nebenstehender Tabelle angegeben.

Literaturverzeichnis zum sechsten Kapitel.

1. GILLESPIE und HURST: Soil science Bd. 6, S. 219. 1918; s. auch GILLESPIE und WISE: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 40, S. 796. 1918.
2. Über Titration mit der Wasserstoffelektrode vgl. JOEL H. HILDEBRAND: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 35, S. 847. 1913. — MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration. 1914. — PRIDEAUX, E. B. R.: The Theory and Use of Indicators. London 1917. — CLARK, W. M.: The Determination of Hydrogen Ions. Baltimore 1922, wo mehrere Literatur angegeben ist. Über die konduktometrische Titration vgl. KOLTHOFF: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 111, S. 1, 97, 155. 1920, wo andere Literatur angegeben ist. Für die spektroskopische Beobachtung des Umschlags vgl. TINGLE: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 40, S. 873. 1918; Journ. Soc. chem. Ind. Bd. 37, S. 117. 1918; Chem. Zentralbl. 1919, II, S. 469. — GAUTIER und COURSAGET: Cpt. rend. des séances de la soc. de biol. Bd. 81, S. 733. 1918. — GAUTIER: ebenda Bd. 82, S. 999. 1919; Chem. Zentralbl. 1919, II, 39; 1919, IV, 1025.
3. GLASER, FRITZ: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. Wiesbaden 1901.
4. KOLTHOFF: Pharmac. Weekbl. Bd. 56, S. 175. 1919.
5. WALPOLE: Journ. of biol. chem. Bd. 7, S. 260. 1913.

6. HEMPLE: Cpt. rend. trav. Lab. Carlsberg Bd. 13, S. 1. 1917.
7. HAAS: Journ. of biol. chem. Bd. 38, S. 49. 1919.
8. KOLTHOFF: Pharmac. Weekbl. Bd. 58, S. 962. 1921.
9. Capillarerscheinungen in Papier: vgl. GOPPELSROEDER: Neue Capillar- und capillaranalytische Unters. Verhandl. d. Ges. dtsch. Naturforsch. u. Ärzte. Basel 1907. — OSTWALD, WO.: Kolloid. Zeitschr., Suppl.-Heft II, S. 20. 1908. — FREUNDLICH: Capillarchemie S. 156. — LUCAS: Kolloid. Zeitschr. Bd. 23, S. 15. 1918 und später. — SCHMIDT, HANS: Kolloid. Zeitschr. Bd. 13, S. 146. 1913; Journ. of biol. chem. Bd. 7, S. 231. 1913; Bd. 24, S. 49. 1919. — HOLMGREN: Biochem. Zeitschr. Bd. 14, S. 181. 1908. — KRULLA: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 66, S. 307. 1909. — SKRAUP: Monatsh. f. Chem. Bd. 30, S. 773. 1909; Bd. 31, S. 754, 1067. 1910; Bd. 32, S. 353. 1911. — MALARSKI: Kolloid. Zeitschr. Bd. 23. S. 113. 1918.
10. FRESENIUS und GRÜNHUT: Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 59, S. 233. 1920.

Siebentes Kapitel.

Theorie der Indicatoren.

1. Theorien über den Farbumschlag. Über die Frage, welche chemische Veränderungen am Indicator vor sich gehen, die die Farbänderung verursachen, gibt es zwei Auffassungen: die Ionentheorie oder die Theorie von WILHELM OSTWALD (1) und die **chromophore** oder chemische Theorie, die gegenwärtig gewöhnlich die Theorie von HANTZSCH genannt wird. Abgesehen von diesen zwei Theorien hat WOLFGANG OSTWALD (2) vor einigen Jahren einen neuen Gesichtspunkt hervorgehoben. Er behauptete nämlich, daß der Farbumschlag von einer Änderung im Dispersitätsgrade des Indicators begleitet sei. Aus den Untersuchungen von KRUYT und KOLTHOFF (3) u. a. geht aber hervor, daß dies nicht immer der Fall ist, so daß die Theorie von WOLFGANG OSTWALD nicht allgemeine Gültigkeit besitzt. Selbst wenn sich der Dispersitätsgrad mit der Farbe ändern sollte, so würde die Änderung des Dispersitätsgrades noch keine „Ursache“ von der Farbenänderung sein, sondern nur auf eine Erscheinung hinweisen, die damit parallel läuft; außerdem ist nicht einzusehen, warum nur Wasserstoff- und Hydroxylionen einen so großen Einfluß auf die Farbe und den Dispersitätsgrad haben. Wir können bei der Besprechung der Theorien der Indicatoren die Auffassung von WOLFGANG OSTWALD außer acht lassen. Es

bleiben also noch die Theorien von W. OSTWALD und von HANTZSCH zu besprechen. Nach W. OSTWALD sind die Indicatoren schwache Säuren oder schwache Basen, von denen die nichtdissoziierte Form eine andere Farbe besitzt als die Ionen; mit anderen Worten: OSTWALD schreibt den Farbumschlag eines Indicators dem Übergang in die Ionenform, und umgekehrt, zu. Wenn man daher eine Indicatorsäure HJ betrachtet, so ist dieselbe in wässeriger Lösung wie folgt gespalten:



$$HJ \rightleftarrows H^{\cdot} + J',$$

$$\frac{[H^{\cdot}][J']}{[HJ]} = K_{HJ},$$

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]}.$$

$\frac{[J']}{[HJ]}$ bedeutet nun nichts anderes als das Verhältnis der Mengen der alkalischen und der sauren Form.

Hier steht also direkt angegeben, wie sich die Farbe ändert, wenn $[H^{\cdot}]$ größer oder kleiner wird (vgl. Kap. II). Der große Vorteil der Auffassung von OSTWALD ist daher der, daß wir nun quantitativ den Farbumschlag von Indicatoren untersuchen können. Wenn auch die ursprüngliche Auffassung von OSTWALD nicht ganz richtig ist, so ist doch die obenstehende abgeleitete Gleichung stets anwendbar, im Falle natürlich, daß der Indicator sich als einbasische Säure verhält. OSTWALD selbst hat danach gestrebt, seine Theorie annehmbarer zu gestalten. Er weist darauf hin, daß alle Salze von gefärbten Anionen und farblosen Kationen oder umgekehrt dieselbe Farbe besitzen (z. B. Permanganate, Chromate u. dgl.). Aber in einigen Fällen wurden Abweichungen gefunden. Bei Kupfer und Kobaltsalzen verschwinden diese Anomalien beim Verdünnen. In der stärkeren Lösung sind komplexe Ionen anwesend, die beim Verdünnen in einfache Ionen gespalten werden. Eine genaue Untersuchung, die OSTWALD an 300 Salzen anstellte, bestätigte seine Theorie anscheinend vollständig. Daß die elektrische Ladung für die Farbe ausschlaggebend ist, wird nach ihm noch bestätigt durch die sog. „Ionenisomerie", die darin besteht, daß dieselben Stoffe mit verschiedenen Ladungen, wie Ferro und Ferri, Manganat und Permanganat usw., auch eine verschiedene Farbe besitzen.

Und doch sind sehr viele Einwände gegen die Theorie von OSTWALD angeführt worden, worüber man eine Übersicht in der Monographie von THIEL (4) finden kann. Da viele Einwände übertrieben sind, will ich nur einzelne mit einigen Bemerkungen anführen:

a) Wenn man zu Phenolphthalein wenig Lauge zufügt, wird die Lösung rot, durch mehr Lauge wird sie wieder farblos. Diese Anomalie läßt sich jedoch auch nach OSTWALD durch die Bildung von anderen Ionen erklären.

b) Das feste Salz von Phenolphthalein ist rot. Nun kann man nicht annehmen, daß das feste Salz auch noch dissoziiert ist, so daß es gemäß der Auffassung von OSTWALD farblos sein müßte. Dasselbe gilt vom festen Salz des p-Nitrophenols. p-Nitrophenol ist in saurer Lösung farblos, in alkalischer gelb. Das feste Salz müßte, da es nicht dissoziiert ist, farblos sein, während es in Wirklichkeit gelb ist (vgl. hierzu S. 210).

c) Der schwerste Einwand gegen die Auffassung von OSTWALD liegt darin, daß einzelne Farbumschläge deutliche Zeitreaktionen sind; dies ist u. a. bei Tropäolin 000 [MANDA (5)], Hämatein [SALM und FRIEDENTHAL (6)] und Phenolphthalein[1]) [WEGSCHEIDER (7)] der Fall. Wenn der Umschlag allein dem direkten Übergang der ungespaltenen Säure in die dissoziierte Form zuzuschreiben wäre, müßte der Umschlag stets sofort eintreten, da Ionenreaktionen stets augenblicklich verlaufen. Der langsame Umschlag deutet also darauf hin, daß molekulare Reaktionen im Spiele sind.

d) HANTZSCH (8) und HANTZSCH und ROBERTSON (9) untersuchten die Beziehungen zwischen dem BEERschen Gesetz und der Konzentration von gefärbten Elektrolyten. Bei gefärbten Salzen stimmte das BEERsche Gesetz vollkommen, obwohl sie die Konzentrationen soviel wie möglich änderten. Aber auch in nichtwässerigen Lösungen, wie in Methylalkohol, Äthylalkohol, Pyridin, Aceton, Amylalkohol, konzentrierter Schwefelsäure, wurden einzelne Stoffe untersucht, und auch für diese Lösungen war das BEERsche Gesetz vollgültig. Wenn nun die Ionen eine

---

[1]) Der langsame Farbumschlag von Phenolphthalein ist einem Kohlensäuregehalt der Lösung zuzuschreiben. Arbeitet man mit kohlensäurefreien Lösungen, dann ist der Farbumschlag scharf, und die Farbe geht beim Stehen nicht mehr zurück.

andere Farbe hätten als die nichtdissoziierte Verbindung, dann dürfte das nicht der Fall gewesen sein, da sich besonders in nichtwässerigen Lösungen die Dissoziation stark mit der Konzentration ändert. Sie haben also gezeigt, daß die Ionen und die undissoziierte Verbindung dieselbe Farbe haben. Dieser Schluß stimmt jedoch nicht mit Untersuchungen überein, die in den letzten Jahren in Amerika von H. C. JONES und Mitarbeitern ausgeführt worden sind.

Aus den Beispielen geht jedoch hervor, daß die Theorie von OSTWALD in ihrer einfachen Form nicht länger als Erklärung des Indicatorumschlages angesehen werden kann. Sie ist denn auch gegenwärtig durch die chromophore Theorie verdrängt, obgleich ich sofort darauf aufmerksam machen will, daß diese Theorie allein noch keine Erklärung des Umschlages des Indicators gibt, sondern nur auf eine Tatsache hinweist, die zugleich mit dem Farbumschlag auftritt.

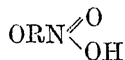
2. Chromophore Theorie. Der Ursprung der chromophoren Theorie geht auf BERNTHSEN (10) und FRIEDLÄNDER (11) zurück, die ungefähr gleichzeitig und unabhängig voneinander angaben, daß Phenolphthalein, das in saurer Lösung farblos ist und die Konstitution eines Lactons besitzt, in alkalischer Lösung ein rotes Salz bildet, das nicht von einem Phenol abgeleitet ist, sondern eine chromophore Chinongruppe enthält. Der Farbumschlag ist hier von einer Konstitutionsänderung begleitet. Später haben hauptsächlich HANTZSCH und seine Schüler diese Theorie ausgearbeitet und ermittelt, daß bei jeder Farbänderung auch die Konstitution sich ändert und daß bei unveränderter Konstitution auch die Farbe beständig bleibt. Indessen sei darauf hingewiesen, daß der völlig scharfe Beweis in vielen Fällen noch nicht geliefert ist, da der Nachweis der Konstitutionsänderung zuweilen von sehr vielen Schwierigkeiten begleitet ist.

Besonders bei Nitroparaffinen und Nitrophenolen ist die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution durch HANTZSCH und seine Schüler nachgewiesen worden. Diese Stoffe sind in alkalischer Lösung gelb gefärbt, in saurer farblos. Nun wiesen HANTZSCH u. a. beim Phenylnitromethan nach, daß die Bildung des Salzes aus der Säure und umgekehrt der Säure aus dem Salze eine langsame Zeitreaktion ist. Wenn eine Lösung des Salzes mit der äquivalenten Menge Säure versetzt wurde, blieb die Farbe stark gelb, während

die Leitfähigkeit groß war. Dies letzte wies darauf hin, daß eine starke Säure in der Lösung vorhanden war. Je länger man nun die Lösung stehen ließ, desto schwächer wurde die gelbe Farbe, und gleichzeitig nahm die Leitfähigkeit ab, bis die Farbe schließlich sich nicht mehr änderte und die Leitfähigkeit konstant blieb. Die starke Säure war also in einen neutralen Stoff (oder möglicherweise in eine schwache Säure) übergegangen, mit anderen Worten, wir haben hier einen Fall von der Bildung einer pseudo-Säure und der aci-Verbindung. Man nennt nämlich eine starke Säure, die aus einem Stoffe, der selbst keine oder nur eine sehr schwache Säure ist, durch molekulare Umwandlung entsteht, eine aci-Verbindung. Die abgeleiteten Salze und Ester heißen aci-Salze und aci-Ester. Der Stoff, woraus die aci-Verbindung entstanden ist, heißt eine pseudo-Säure. In derselben Weise spricht man von pseudo-Basen und baso-Verbindungen.

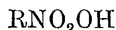
Die aci-Verbindung von Phenylnitromethan geht also in saurer Lösung langsam in die pseudo-Verbindung über. Gleichzeitig ändert sich die Farbe von gelb bis beinahe farblos.

Hantzsch zeigte nun, daß die aci-Verbindung die folgende allgemeine Konstitution besitzt:



aci-Verbindung, gelb,

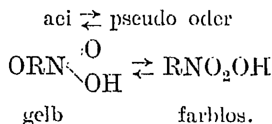
während die pseudo-Verbindung die folgende Konstitution hat:



pseudo-Verbindung, farblos.

Es ergab sich nun, daß in saurer Lösung die aci-Verbindung nicht vollständig in die pseudo-Verbindung umgesetzt wird, sondern daß schließlich ein Gleichgewicht zwischen beiden Stoffen gebildet wird:

aci ⇄ pseudo oder

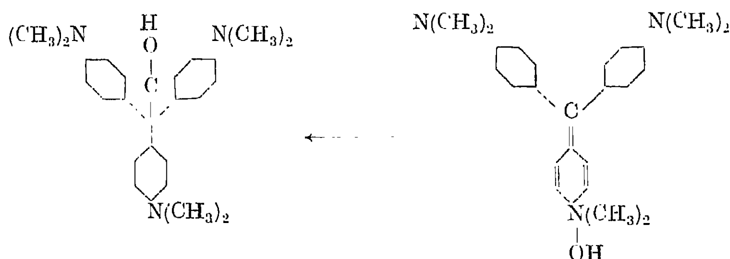


Wenn man Lauge zusetzt, wird die aci-Verbindung in das aci-Salz übergeführt, wobei also das Gleichgewicht nach links verschoben wird und die Farbe mehr gelb wird.

Hieraus geht hervor, daß beim Übergang in die Salzform keine Ionen der farblosen pseudo-Verbindung gebildet werden, sondern daß diese erst in die aci-Verbindung umgelagert werden muß, und daß von dieser letzteren die gefärbten Ionen gebildet werden.

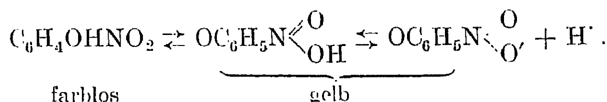
HANTZSCH hat ferner noch Beweise geliefert, daß es diese aci- und pseudo-Verbindung wirklich gibt, indem er von beiden Ester ableitete, die im ersten Falle gelb, in zweiten Falle farblos waren.

So hat HANTZSCH auch die Beziehungen zwischen pseudo-Basen und baso-Verbindungen aufgeklärt. Wenn man ein Salz von Krystallviolett alkalisch macht, erscheint die Farbe violett, während die Leitfähigkeit groß ist. Wenn man die Lösung stehen läßt, wird sie farblos, und die Leitfähigkeit hat bis zu einem Niedrigstwert abgenommen. Die baso-Verbindung, die eine starke Base und violett gefärbt ist, hat wieder eine andere Konstitution als die farblose pseudo-Verbindung:



pseudo-Krystallviolettbase, farblos; in Lösung fast neutral. baso-Verbindung, violett; in Lösung stark alkalisch.

3. Farbumschlag der Indicatoren nach der chromophoren Theorie. p-Nitrophenol: Den Farbumschlag von p-Nitrophenol müssen wir uns nach obiger Theorie also wie folgt vorstellen:

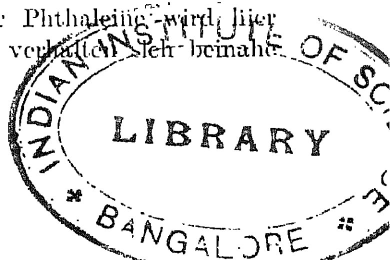


$$C_6H_4OHNO_2 \rightleftarrows \underbrace{OC_6H_5N\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightleftarrows OC_6H_5N\begin{matrix}O\\O'\end{matrix}} + H^{\cdot}\,.$$

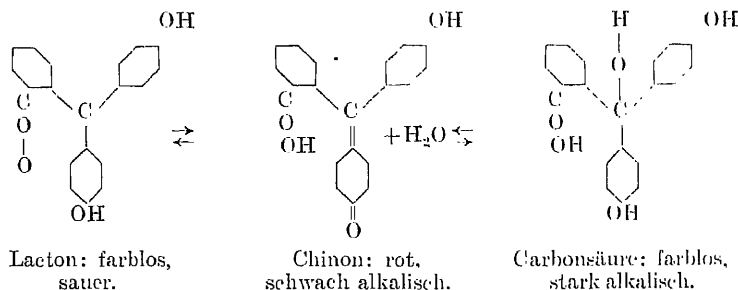
farblos gelb

Mit Natronlauge ändert das Gleichgewicht sich dann nach rechts.

Phenolphthalein: Als Muster der Phthaleine wird hier Phenolphthalein genommen, die anderen verhalten sich beinahe gleichmäßig.



Das Phenolphthalein selbst ist farblos und besitzt eine Lactonform. Beim Übergang in die Salzform bildet sich unter Änderung der Konstitution eine Chinonverbindung. Wenn man aber sehr viel Lauge zufügt, wird die Chinonverbindung wieder in eine farblose Phenolcarbonsäure übergeführt. Dies wird durch die folgenden Formeln dargestellt:

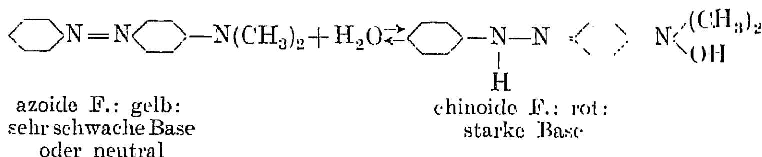


Lacton: farblos, sauer. — Chinon: rot, schwach alkalisch. — Carbonsäure: farblos, stark alkalisch.

Wenn wir bei geringer Alkalität arbeiten, haben wir es praktisch allein mit dem Gleichgewicht zwischen der Lacton- und Chinonform zu tun. Diese letztere verhält sich nun wieder als starke Säure. Durch den Laugenzusatz wird das Chinoide-Salz gebildet, und das Gleichgewicht wird zugunsten der roten Komponente verschoben. [Siehe über die Konstitution auch die Untersuchungen von ACREE und Mitarbeitern (1917; 1918; 1919).]

Über die Theorie bezüglich der Farbänderungen der Sulfonphthaleine vgl. W. M. CLARK 1922.

Dimethylamidoazobenzol: Als Muster aus der Reihe der Azoindicatoren wird hier Dimethylamidoazobenzol genommen, das in alkalischer Lösung gelb ist und eine azoide Struktur besitzt, in saurer Lösung rot ist und dann eine chinoide Struktur hat. Es bestehen indessen viele andere Formeln, besonders vom Methylorange, die hier jedoch nicht besprochen werden sollen. Im einfachsten Falle können wir den Farbumschlag durch folgende Formeln darstellen:



azoide F.: gelb: sehr schwache Base oder neutral — chinoide F.: rot: starke Base

Wenn man also eine alkalische Lösung von Dimethylamidoazobenzol ansäuert, wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben, da die chinoide Verbindung in die Salzform übergeführt wird.

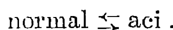
4. **Neue Definition der Indicatoren.** Aus dem Obenstehenden geht deutlich hervor, daß wir die einfache Erklärung von OSTWALD nicht länger als richtig annehmen dürfen. Nach der anderen Seite hin können wir allein durch die Änderung der Konstitution nicht so einfach die Beziehung zwischen der Farbe (also dem Verhältnis der sauren und alkalischen Form) und der Wasserstoffionenkonzentration angeben. Von STIEGLITZ (12) ist nun eine Verbindung zwischen der Ionentheorie und der chromophoren Theorie hergestellt worden, woraus hervorgeht, daß man dennoch die Beziehung zwischen dem Färbgrade und der Wasserstoffionenkonzentration berechnen kann, wenn man die Gleichung von OSTWALD anwendet. Doch auch er verwirft als Erklärung des Umschlages die Theorie von OSTWALD, weil diese an sich natürlich noch keine Erklärung der Farbänderung gibt, und nimmt die chromophore dafür an. Das entspricht nicht ganz meiner Ansicht. Die chromophore Theorie gibt keine Erklärung des Umschlages, sondern weist auf eine Erscheinung hin, die gleichzeitig mit der Farbänderung läuft. Zugleich mit der Farbänderung ändert sich auch die Konstitution, doch diese an sich ist nicht die Ursache der Farbänderung.

Mit dieser Behauptung soll den schönen Untersuchungen von HANTZSCH, die für den organischen Chemiker von großer Bedeutung sind, kein Abbruch getan werden. Dennoch ist die Konstitutionsänderung nicht als Ursache dafür anzusehen, daß sich die Farbe verändert. Obwohl man die Farbenänderung bequem, die Konstitutionsänderung aber schwierig wahrnehmen kann, laufen doch beide Erscheinungen vollständig gleichzeitig. Wenn man umgekehrt die Änderung der Konstitution eines Indicators bequem wahrnehmen könnte und die Farbenänderung aber schwierig, so dürfte man letztere doch noch nicht als Ursache der Zustandsänderung des Indicators ansehen. Zudem ist nach der HANTZSCHschen Auffassung nicht einzusehen, warum die Wasserstoffionen den Umschlag eines Indicators beherrschen.

Wir kommen also zu der Frage: Wodurch wird der Farbumschlag eines Indicators beherrscht? — Die Antwort hierauf

lautet einfach: Durch das Gleichgewicht, das zwischen der aci- oder ionogenen Form und der pseudo- oder normalen Form besteht.

Wenn wir wieder von dem Beispiel p-Nitrophenol ausgehen, dann besteht in wässeriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen der aci- und der pseudo-Form, wie es durch folgende Gleichung dargestellt wird:



$$\text{normal} \rightleftarrows \text{aci} .$$

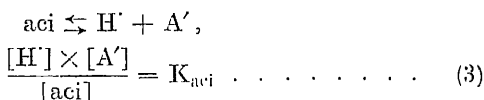
Bei eingetretenem Gleichgewicht gilt folgende Beziehung:

$$\frac{[\text{aci}]}{[\text{normal}]} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$[\text{aci}] = K \times [\text{normal}] \quad . \; . \; . \quad (2)$$

Die aci-Verbindung verhält sich als starke Säure und wird durch Lauge in das Salz übergeführt:

$$\text{aci} \rightleftarrows H^{\cdot} + A' ,$$



$$\frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{[\text{aci}]} = K_{\text{aci}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Dieser K_{aci} stellt also die Dissoziationskonstante der aci-Säure dar. Aus der Gleichung (2) folgt nun, daß die Konzentration der aci-Säure gleich $K \times$ [normal] ist, mit anderen Worten:

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{[\text{normal}]} = K_{\text{aci}} \times K = K_{HJ} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Aus der Gleichung (4) folgt, daß

$$\frac{[A']}{[\text{normal}]} = \frac{K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} .$$

Indessen bedeutet das Verhältnis $\frac{[A']}{[\text{normal}]}$ bei p-Nitrophenol nicht das der Endkonzentration der gelben zur alkalischen Form, weil die freie ungespaltene Säure [aci] auch gelb ist.

Die gesamte Konzentration der gelben Form ist also $[A'] + K \times [\text{normal}]$. Wenn nun die Gesamtkonzentration des Indicators [HJ] ist, dann ist $[\text{normal}] = [HJ] - [A'] - [\text{aci}]$. Bei einer bestimmten $[H^{\cdot}]$ ist das Verhältnis der Konzentration der gelben zur farblosen Form

$$\frac{[A'] + K\,[\text{normal}]}{[\text{normal}]} = \frac{[A'] - K\,\{[HJ] - [A'] - [\text{aci}]\}}{[HJ] - [A'] - [\text{aci}]} = \frac{K_{HJ}}{H^{\cdot}} .$$

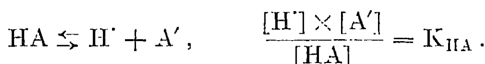
Wenn die aci-Säure so stark ist, daß wir annehmen können, daß sie vollständig gespalten ist, dann können wir die gewöhnliche Gleichgewichtsgleichung



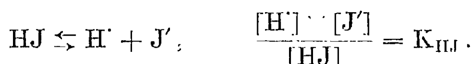
$$\text{normal} \rightleftarrows H^{\cdot} + \text{aci}'$$

schreiben. Die abgeleitete Gleichung, die die Färbung beherrscht, erscheint dann einfach.

Verwickelter wird die Sache, wenn die normale Form sich auch merkbar als Säure verhält, also auch merkbar ein Salz bildet. Wir haben dann zwei Säuren:



$$HA \leftrightarrows H^{\cdot} + A', \qquad \frac{[H^{\cdot}] \times [A']}{[HA]} = K_{HA}.$$



$$HJ \leftrightarrows H^{\cdot} + J', \qquad \frac{[H^{\cdot}] \times [J']}{[HJ]} = K_{HJ}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ist abzuleiten, daß bei gleicher $[H^{\cdot}]$ die folgende Beziehung besteht:

$$\frac{[A']}{[HA]} \cdot K_{HJ} = \frac{[J']}{[HJ]} \cdot K_{HA}.$$

Wenn nun [HJ] die Konzentration der aci-Form, [HA] die der pseudo-Form darstellt, dann ist die Konzentration der gelben Form [J′] + [HJ]. Die Konzentration der farblosen Form ist [A′] + [HA]. Außerdem ist [HJ] = K [HA]. Dann ist

$$[J'] = \frac{K \times [HA] \times K_{HJ}}{[H^{\cdot}]}.$$

Die Gesamtkonzentration der gelben Form ist also

$$\frac{K\,[HA] \times K_{HJ}}{[H^{\cdot}]} + K\,[HA].$$

Die einfachere auf S. 204 abgeleitete Gleichung (4) stellt die gewöhnliche Gleichung gemäß der OSTWALDschen Erklärung dar, nur ist K_{HJ} nicht die wahre, sondern die scheinbare Dissoziationskonstante des Indicators, da sie das Produkt der wahren Dissoziationskonstante und der Gleichgewichtskonstante zwischen der normalen und aci-Form ist. Diese Gleichgewichtskonstante liegt bei p-Nitrophenol sehr zugunsten der normalen Verbindung, so daß p-Nitrophenol scheinbar eine sehr schwache Säure ist. Bei o-Nitrophenol ist das Verhältnis günstiger, so daß dieses

sich bereits als stärkere Säure verhält. Bei Pikrinsäure ist demgegenüber das Verhältnis bereits so groß, daß in wässeriger Lösung viel von der aci- oder ionogenen Verbindung neben der pseudo-Verbindung bestehen kann. Sie verhält sich also als ziemlich starke Säure. Mit der zunehmenden scheinbaren Dissoziationskonstante muß die Stärke der Gelbfärbung der wässerigen Lösungen ebenfalls zunehmen, da in der Lösung dann auch mehr von der aci-Form anwesend ist. Das ist auch tatsächlich der Fall. Pikrinsäure ist in wässeriger Lösung stark gelb, dagegen in organischen Ausschüttelungsmitteln farblos, also in der Pseudoform anwesend.

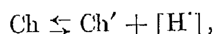
Auf dieselbe Weise, wie es bei p-Nitrophenol geschehen ist, können wir auch die Beziehungen zwischen der Farbe und der Wasserstoffionenkonzentration bei Phenolphthalein und ähnlichen Indicatoren ableiten. Hier besteht in wässerigen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen der Lactonverbindung L und der Chinonverbindung Ch.



$$\frac{[\mathrm{Ch}]}{[\mathrm{L}]} = \mathrm{K}\,,$$

$$[\mathrm{Ch}] = \mathrm{K} \times [\mathrm{L}] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Die Chinonverbindung ist nun wieder in die Ionen gespalten:



$$\frac{[\mathrm{H}^{\cdot}] \times [\mathrm{Ch}']}{[\mathrm{Ch}]} = \mathrm{K}_{\mathrm{Ch}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

(Wahre Dissoziationskonstante.)

Nun folgt aus (5), daß $[\mathrm{Ch}] = \mathrm{K} \times [\mathrm{L}]$, also

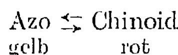
$$\frac{[\mathrm{H}^{\cdot}] \times [\mathrm{Ch}']}{\mathrm{K} \times [\mathrm{L}]} = \mathrm{K}_{\mathrm{Ch}}\,.$$

$$\frac{[\mathrm{H}^{\cdot}] \times [\mathrm{Ch}']}{[\mathrm{L}]} = \mathrm{K}_{\mathrm{Ch}} \times \mathrm{K} = \mathrm{K}_{\mathrm{HJ}} \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Auch hier zeigt sich wieder, daß die Dissoziationskonstante des Indicators eine **scheinbare** Dissoziationskonstante ist und aus der wahren Dissoziationskonstante und der Gleichgewichtskonstante zwischen der aci- und der pseudo-Verbindung zusammengesetzt wird. In wässeriger Lösung liegt das Gleichgewicht

zwischen L und Ch so ungünstig, daß die Lösung für unser Auge farblos ist. Durch Verschiebung des Gleichgewichtes mit Lauge tritt die rote Farbe auf.

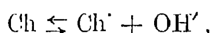
Der Umschlag von Dimethylgelb u. dgl. wird durch die folgenden Gleichungen beherrscht:



$$\underset{\text{gelb}}{\text{Azo}} \rightleftarrows \underset{\text{rot}}{\text{Chinoid}}$$

$$\frac{[\text{Ch}]}{[\text{Azo}]} = \text{K},$$

$$[\text{Ch}] = \text{K} \times [\text{Azo}] \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$



$$\text{Ch} \rightleftarrows \text{Ch}^{\cdot} + \text{OH}',$$

$$\frac{[\text{Ch}^{\cdot}] \times [\text{OH}']}{[\text{Ch}]} = \text{K}_{\text{Ch}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

(Wahre Dissoziationskonstante.)

Aus (8) und (9) folgt, daß

$$\frac{[\text{Ch}^{\cdot}] \times [\text{OH}']}{\text{K} \times [\text{Azo}]} = \text{K}_{\text{Ch}}$$

oder $$\frac{[\text{Ch}^{\cdot}] \times [\text{OH}']}{[\text{Azo}]} = \text{K}_{\text{Ch}} \times \text{K} = \text{K}_{\text{IOH}}\,.$$

(Scheinbare Dissoziationskonstante.)

Die abgeleiteten Gleichungen stimmen also in den verschiedenen Fällen vollständig mit der von OSTWALD überein; die Unterschiede sind allein:

a) Die abgeleiteten Dissoziationskonstanten sind die Produkte der wahren Dissoziationskonstante und der Gleichgewichtskonstante zwischen der aci- (oder baso-) und der pseudo-Verbindung. Doch kann man ruhig die so abgeleitete scheinbare Dissoziationskonstante als Maßstab für die Stärke der Indicatorsäure oder -base ansehen. Es sind ja, wie nach den Untersuchungen der letzten Jahre wahrscheinlich gemacht ist, die meisten Dissoziationskonstanten scheinbar, sie stellen nicht die wahren Konstanten dar. Wenn wir uns z. B. die Dissoziationskonstante der Kohlensäure ansehen, dann ist diese:

$$\frac{[\text{H}^{\cdot}] \times [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{K}_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

Nun nimmt man an, daß $[H_2CO_3]$ gleich der gesamten Kohlensäurekonzentration ist. Das ist unrichtig, weil der größte Teil als Anhydrid CO_2 anwesend ist. H_2CO_3 und CO_2 stehen miteinander im Gleichgewicht, mit anderen Worten

$$[H_2CO_3] = K \times [CO_2].$$

Wenn wir diesen Wert in die Gleichung (10) einsetzen, finden wir, daß

$$\frac{[H^{\cdot}][HCO_3']}{[CO_2]} = K_{H_2CO_3} \times K = K' = 3 \times 10^{-7}.$$

Diese $K' = 3 \times 10^{-7}$ nennen wir nun die Dissoziationskonstante von Kohlensäure. In Wirklichkeit ist es die scheinbare Dissoziationskonstante. Die wahre Dissoziationskonstante ist viel größer, weil das Gleichgewicht zwischen CO_2 und H_2CO_3 sehr zugunsten von CO_2 liegt. Das Verhältnis $\frac{[CO_2]}{[H_2CO_3]}$ ist etwa 100, so daß die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure ungefähr 100 mal größer ist als die scheinbare, also etwa 3×10^{-5}.

Dasselbe ist bei Ammoniak der Fall. Auch hier rechnen wir stets mit einer scheinbaren Dissoziationskonstante, da wir annehmen, daß alles nichtdissoziierte Ammoniak als NH_4OH anwesend sei, wobei wir nicht das Gleichgewicht



$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

in Rechnung setzen. Die wahre Dissoziationskonstante von Ammoniak wird also viel größer sein als die, mit der wir stets arbeiten.

Nach den letzten Auffassungen von SNETHLAGE (13) ist es sogar fraglich, ob nicht alle Dissoziationskonstanten scheinbar sind und aus der wahren Dissoziationskonstante und der Gleichgewichtskonstante zwischen der ionogenen und der pseudo-Form zusammengesetzt sind.

Dies letztere wird u. a. durch eine Untersuchung, die HANTZSCH mit Essigsäure und deren Derivaten angestellt hat, bestätigt; daraus folgt nämlich, daß die Ester und Salze eine verschiedene Konstitution besitzen, während mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen ist, daß in der wässerigen Lösung der Essigsäure ein Gleichgewichtszustand besteht zwischen zwei Formen, deren

eine die Konstitution des Esters, die andere die des Salzes besitzt. Auch hier haben wir also ein Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Ionogen}}{\text{Pseudo}} = K .$$

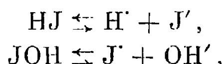
Wenn man also annimmt, daß alle nichdissoziierte Essigsäure in wässeriger Lösung nur in einer Form anwesend sei, begeht man einen Fehler, da man dann den Gleichgewichtszustand zwischen der ionogenen und der pseudo-Form nicht in Rechnung setzt. Die wahre Dissoziationskonstante der Essigsäure ist also viel größer als die, mit der wir immer rechnen.

b) Eine zweite Abweichung von der OSTWALDschen Erklärung besteht darin, daß nach meiner Erklärung die Ionen nicht dieselbe Konstitution zu haben brauchen wie die ungespaltenen Säuren.

Wir kommen also zu einer neuen Definition der Indicatoren, und zwar zu folgender:

Indicatoren sind scheinbar schwache Säuren oder Basen, deren ionogene oder aci- (resp. baso-) Form eine andere Farbe und Konstitution besitzt als die pseudo- oder normale Verbindung.

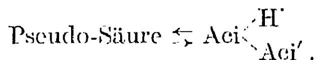
An Hand dieser Definition können wir also die bei Indicatoren stattfindenden Reaktionen ruhig durch folgende Gleichungen darstellen



$$HJ \rightleftarrows H^{\cdot} + J' ,$$
$$JOH \rightleftarrows J^{\cdot} + OH' ,$$

worin J' und $J^{\cdot}$ eine andere Konstitution besitzen als HJ und JOH.

In den obenstehenden Gleichungen ist also angenommen, daß die aci- oder baso-Verbindungen so stark seien, daß sie als völlig gespalten anzusehen sind, mit anderen Worten



$$\text{Pseudo-Säure} \rightleftarrows \text{Aci} \langle {H^{\cdot} \atop \text{Aci}'} .$$

Wenn wir nun berücksichtigen, daß die Dissoziationskonstante den scheinbaren Wert liefert, können wir auch schreiben:

$$\text{Pseudo} \rightleftarrows H^{\cdot} + \text{Aci}' ,$$
$$\frac{[H^{\cdot}] \times [\text{Aci}']}{[\text{Pseudo}]} = K_{HJ} .$$

Dasselbe gilt auch für die Indicatorbasen.

Die neue Definition verstößt nun auch nicht mehr gegen die Tatsache, daß der Umschlag von Indicatoren eine langsame Zeit-

reaktion ist; in der Erklärung ist ja enthalten, daß ein Gleichgewicht zwischen der ionogenen und normalen Form besteht. Es ist nun sehr wohl möglich, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen sich langsam einstellt.

Überdies wird durch diese Definition erklärt, warum das feste Salz von Phenolphthalein rot ist und das feste Salz von p-Nitrotoluol gelb. Die Salze haben ja durchaus die Konstitution und demgemäß auch die Farbe der ionogenen Form, einerlei ob sie völlig oder teilweise dissoziiert sind. Das stimmt auch mit der Untersuchung von HANTZSCH (8) und HANTZSCH und ROBERTSON (9), wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, überein, nämlich daß das BEERsche Gesetz bei gefärbten Salzen bei jeder Konzentration gültig ist. Denn die nichtdissoziierten Moleküle der Salze sind ionogen und haben dieselbe Farbe und Konstitution wie die Ionen.

Daß das Phenolphthalein durch ein Übermaß an Lauge wieder farblos wird, tut der Definition auch keinen Abbruch, da wir es hier mit zwei Gleichgewichten zu tun haben, nämlich

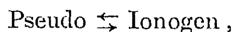
$$\frac{[\text{Lacton}]}{[\text{Chinon}]} = K_1 ,$$

$$\frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Carbonsäure}]} = K_2 .$$

Durch ein Übermaß an Lauge wird das Gleichgewicht langsam nach der Carbonsäure hin verschoben.

Der einzige Unterschied mit der alten Definition von OSTWALD besteht also darin, daß wir nicht sagen dürfen, daß die Ionen eine andere Farbe besitzen als die pseudo-Verbindung, sondern die ionogene Form. Hier schließt sich dann die chromophore Theorie an, die besagt, daß die ionogene Form auch eine andere Konstitution als die Normalform besitzt.

Primär ist indessen das Gleichgewicht


Pseudo ⇆ Ionogen ,

das den Umschlag des Indicators beherrscht.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß nach der neuen Definition die im zweiten Kapitel abgeleiteten Gleichungen vollkommen richtig sind und daß auch kein Widerspruch mit der HANTZSCHschen Auffassung mehr besteht.

Literaturverzeichnis zum siebenten Kapitel.

1. Ostwald, Wilhelm: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.
2. Ostwald, Wolfgang: Kolloid. Zeitschr. Bd. 10, S. 97, 132. 1912; Bd. 24, S. 67. 1919; Kolloidchem. Beih. Bd. 10, S. 179. 1919; Bd. 12, S. 92. 1920; vgl. auch Lüers: Kolloid. Zeitschr. Bd. 27, S. 123. 1920. — Wiegner: Mitt. f. Lebensm.-Hyg. Bd. 11, S. 216. 1920.
3. Kruyt und Kolthoff: Kolloid. Zeitschr. Bd. 21, S. 22. 1917; vgl. auch Prideaux: The Theorie and use of indicatois.
4. Thiel: Der Stand der Indicatorenfrage. Samml. Herz 1911, S. 43.
5. Handa: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 3182. 1909.
6. Salm en Friedenthal: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 13, S. 127. 1907.
7. Wegscheider: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 14, S. 512. 1908.
8. Hantzsch: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 72, S. 362. 1910.
9. Hantzsch und Robertson: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 4328. 1908.
10. Bernthsen: Chemiker-Zeit. 1892, S. 1956.
11. Friedländer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 32, S. 575. 1899; vgl. auch Thiel, A.: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 100, S. 479. 1923. — Birge, A. F. und S. F. Acree: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 41, S. 1031. 1919.
12. Stieglitz: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 25, S. 1112. 1903.
13. Snethlage: Chem. Weekbl. Bd. 15, S. 168. 1918.
14. Hantzsch: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 1413. 1917.

Tabelle I.

Ionisierungsprodukt (Dissoziationskonstante) von Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

	1	2	3	4
0°	$0{,}12 \times 10^{-14}$	$0{,}14 \times 10^{-14}$	—	$0{,}089 \times 10^{-14}$
18°	$0{,}59 \times$ —	$0{,}72 \times$ —	$0{,}74 \times 10^{-14}$	$0{,}46 \times$ —
25°	$1{,}04 \times$ —	$1{,}22 \times$ —	$1{,}27 \times$ —	$0{,}82 \times$ —
50°	$5{,}66 \times$ —	$8{,}7 \times$ —	—	—
100°	$58{,}2 \times$ —	$74 \times$ —	—	$48{,}0 \times$ —

1. Kohlrausch und Heydweiller (umgerechnet von Heydweiller): Ann. d. Physik (4) Bd. 28, S. 512. 1909.
2. Lorenz und Böhi: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 66, S. 733. 1909.
3. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration 1914, S. 8.
4. Noyes und Mitarbeiter, Noyes: The electrical conductivity of aqueous solutions. Carnegie Institution 1907. — Kanolt: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 29, S. 1414. 1907. — Sörensen, S. P. L.: Cpt. rend. du Lab. de Carlsberg Bd. 8, S. 31. 1909. — Noyes, Kato und Sosmann: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 73, S. 20. 1910; vgl. auch Fales und Nelson: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 37, S. 2769. 1915. — Beans und Oakes: Ibid. Bd. 42, S. 2116. 1920.

Tabelle II.

Mittlerer Dissoziationsgrad von Salzen bei 18° (für die Berechnung des Hydrolysengrades).

Konzentration in Normalität	Uniunivalent	Unibivalent
0,0001 n	0,99	0,98
0,0005 ,,	0,98	0,97
0,001	0,97	0,96
0,005	0,95	0,92
0,01	0,93	0,88
0,05	0,89	0,80
0,1	0,85	0,75
0,2	0,83	0,71
0,5	0,79	0,64
1,0	0,75	0,58

Tabelle III.

Dissoziationskonstanten der wichtigen Säuren und Basen.

Name	Temp.	Konstante	Säure-exponent	Untersucht von
Anorganische Säuren.				
Arsenige Säure . . .	25°	6×10^{-10}	9,22	Wood
Arsensäure, 1. Stufe .	25°	5×10^{-3}	2,30	Luther
Borsäure	25°	$6,6 \times 10^{-10}$	9,18	Lunden
Kohlensäure	18°	$3,04 \times 10^{-7}$	6,52	Walker und Cormack
2. Stufe	18°	6×10^{-11}	10,22	Auerbach und Pick
Phosphorsäure . . .	25°	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96	Abbott und Bray
2. Stufe	25°	$1,95 \times 10^{-7}$	6,7	„ „ „
3. „	25°	$3,6 \times 10^{-13}$	12,44	„ „ „
Pyrophosphorsäure .	25°	$1,4 \times 10^{-1}$	0,85	„ „ „
2. Stufe	25°	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96	„ „ „
3. „	25°	$2,9 \times 10^{-7}$	6,54	„ „ „
4. „	25°	$3,6 \times 10^{-9}$	8,44	„ „ „
Salpetrige Säure . . .	25°	4×10^{-4}	3,40	Banchard
Schwefelsäure, 2. Stufe	25°	$1,7 \times 10^{-2}$	1,77	Jellinek
		$3,2 \times 10^{-2}$	1,50	Noyes en Stewart
		$2,4 \times 10^{-2}$	1,62	Kolthoff
Schweflige Säure . .	18°	$1,7 \times 10^{-2}$	1,77	Kerp und Bauer
2. Stufe	15°	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	Kolthoff
Schwefelwasserstoff . .	18°	$5,7 \times 10^{-8}$	7,24	Walker und Cormack
2. Stufe		$1,2 \times 10^{-15}$	14,92	Knox
Wasserstoffperoxyd . .	25°	$2,4 \times 10^{-12}$	11,62	Joyner
Organische Säuren.				
Aliphatische Säuren.				
Äpfelsäure	25°	4×10^{-4}	3,46	Walden (b)
2. Stufe	18°	9×10^{-6}	5,05	Kolthoff
Ameisensäure	18°	$2,05 \times 10^{-4}$	3,69	„
		2×10^{-4}		Auerbach und Zeglin
Bernsteinsäure . . .	25°	$6,55 \times 10^{-5}$	4,18	Jones
2. Stufe	18°	$5,9 \times 10^{-6}$	5,23	Kolthoff
n-Buttersäure	25°	$1,53 \times 10^{-5}$	4,82	Jones
Citronensäure	25°	$8,2 \times 10^{-4}$	3,09	Walden
		$4,1 \times 10^{-5}$	4,39	Hastings und van Slyke
2. Stufe	18°	5×10^{-5}	4,30	Kolthoff
3. „	18°	$1,8 \times 10^{-6}$	5,74	„
		$3,2 \times 10^{-6}$	5,50	Hastings und van Slyke
Cyanwasserstoff . . .	25°	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14	Madsen

Name	Temp.	Konstante	Säure-exponent	Untersucht von
Essigsäure	25°	$1,86 \times 10^{-5}$	4,73	LUNDEN
Fumarsäure	25°	$1,01 \times 10^{-3}$	3,00	JONES
2. Stufe	18°	5×10^{-5}	4,30	KOLTHOFF
Glykokoll	25°	$3,4 \times 10^{-10}$	9,37	WINKELBLECH
Glykolsäure	25°	$1,52 \times 10^{-4}$	3,82	OSTWALD (1)
Isobuttersäure	25°	$1,48 \times 10^{-5}$	4,83	JONES
Maleinsäure	25°	$1,54 \times 10^{-2}$	1,81	,,
2. Stufe	18°	8×10^{-7}	6,10	KOLTHOFF
Malonsäure	25°	$1,63 \times 10^{-3}$	2,79	JONES
2. Stufe	18°	3×10^{-6}	5,52	KOLTHOFF
Milchsäure	25°	$1,55 \times 10^{-4}$	3,81	,,
Oxalsäure	25°	$3,8 \times 10^{-2}$	1,42	CHANDLER
2. Stufe	18°	$3,5 \times 10^{-5}$	4,46	KOLTHOFF
Propionsäure	25°	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85	WHITE und JONES
Pyroweinsäure	25°	$8,7 \times 10^{-5}$	4,06	,, ,, ,,
Traubensäure	25°	1×10^{-3}	3,00	OSTWALD; WALDEN; WHITE und JONES
Trichloressigsäure	18°	$1,3 \times 10^{-1}$	0,88	DRUCKER
Valeriansäure	25°	$1,6 \times 10^{-5}$	4,80	FRANCKE; DRUCKER
Weinsäure	25°	$9,7 \times 10^{-4}$	3,01	OSTWALD; WALKER (a)
2. Stufe	18°	9×10^{-5}	4,05	KOLTHOFF
		Aromatische Säuren.		
Benzoesäure	25°	$6,86 \times 10^{-5}$	4,16	JONES
Diäthylbarbitursäure	25°	$3,7 \times 10^{-8}$	7,43	WOOD
Gallusäure	25°	4×10^{-5}	4,40	OSTWALD (2)
Hippursäure	25°	$2,38 \times 10^{-4}$	3,62	JONES
Camphersäure	25°	$2,67 \times 10^{-5}$	4,37	JONES
2. Stufe		$2,5 \times 10^{-6}$	5,60	KOLTHOFF
o-Phthalsäure	25°	$1,26 \times 10^{-3}$	2,90	JONES
2. Stufe		8×10^{-6}	5,10	KOLTHOFF
Phenol	25°	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89	WALKER (2)
Pikrinsäure	25°	$1,6 \times 10^{-1}$	0,80	ROTHMUND u. DRUCKER
Saccharin	18°	$2,5 \times 10^{-2}$	1,40	KOLTHOFF
Salicylsäure	25°	$1,06 \times 10^{-3}$	2,97	JONES
Sulfanilsäure	25°	$6,2 \times 10^{-4}$	3,21	WINKELBLECH
		$6,55 \times 10^{-4}$	3,18	JONES
Zimtsäure	25°	$3,68 \times 10^{-5}$	4,43	,,

Basen.

Name	Temp.	Konstante	Basen-exponent	Untersucht von
		Anorganische Basen.		
Ammoniak	18°	$1{,}75 \times 10^{-5}$	4,76	LUNDEN
Hydrazin	25°	3×10^{-6}	5,52	BREDIG
		Organische Basen.		
		Aliphatische Basen.		
Äthylamin	25°	$5{,}6 \times 10^{-4}$	3,25	BREDIG
Diäthylamin	25°	$1{,}26 \times 10^{-3}$	2,90	„
Dimethylamin	25°	$7{,}4 \times 10^{-4}$	3,13	„
Glykokoll	25°	$2{,}7 \times 10^{-12}$	11,57	WINKELBLECH
Methylamin	25°	$5{,}0 \times 10^{-4}$	3,30	BREDIG
Triäthylamin	25°	$6{,}4 \times 10^{-4}$	3,19	„
Trimethylamin. . . .	25°	$7{,}4 \times 10^{-5}$	4,13	„
		Aromatische Basen.		
Anilin	25°	$4{,}6 \times 10^{-10}$	9,34	LUNDEN
Novocain	15°	$7{,}1 \times 10^{-6}$	5,15	KOLTHOFF
o-Phenetidin.	20°	$4{,}6 \times 10^{-10}$	9,34	VELEY (1)
p-Phenetidin.	15°	$2{,}2 \times 10^{-9}$	8,66	„
		Heterocyclische Basen.		
Aconitin	15°	3×10^{-8}	7,52	VELEY (2)
„	15°	$1{,}3 \times 10^{-6}$	5,88	KOLTHOFF
Apomorphin	15°	$1{,}0 \times 10^{-7}$	7,0	„
Atropin	18°	$1{,}7 \times 10^{-12}$	11,77	WEISE und LEVY
„	15°	$4{,}5 \times 10^{-5}$	4,35	KOLTHOFF
Brucin	15°	$7{,}2 \times 10^{-4}$	3,14	VELEY (2)
„	15°	$9{,}2 \times 10^{-7}$	6,04	KOLTHOFF
2. Stufe	15°	$2{,}52 \times 10^{-11}$	10,60	VELEY (2)
2. „	15°	2×10^{-12}	11,7	KOLTHOFF
Cevadin	15°	$7{,}2 \times 10^{-6}$	5,15	„
Chinolin.	15°	$1{,}6 \times 10^{-9}$	8,8	VELEY (2)
„	15°	$3{,}2 \times 10^{-10}$	9,5	KOLTHOFF
Chinidin	15°	$2{,}4 \times 10^{-7}$	6,62	VELEY (2)
„	15°	$3{,}7 \times 10^{-6}$	5,43	KOLTHOFF
2. Stufe	15°	$3{,}2 \times 10^{-10}$	9,50	VELEY
2. „	15°	$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,0	KOLTHOFF

Name	Temp.	Konstante	Basenexponent	Untersucht von
Chinin	15°	2,2 × 10^{-7}	6,66	Veley
,,	15°	1,08 × 10^{-6}	5,97	Kolthoff
2. Stufe	15°	3,3 × 10^{-10}	9,48	Veley
,,		1,3 × 10^{-10}	9,89	Biddle
,,	15°	1,35 × 10^{-10}	9,88	Kolthoff
Cinchonin	15°	1,6 × 10^{-7}	6,43	Veley (2)
,,	15°	1,4 × 10^{-6}	5,85	Kolthoff
,,	15°	1,1 × 10^{-10}	9,92	,,
2. Stufe	15°	3,3 × 10^{-10}	9,48	Veley
2. ,,	15°	5,1 × 10^{-11}	9,29	Biddle
Chinchonidin	15°	1,6 × 10^{-6}	5,80	Kolthoff
2. Stufe	15°	8,4 × 10^{-11}	10,08	,,
Cocain	15°	2,5 × 10^{-7}	6,60	Veley (2)
,,	15°	2,6 × 10^{-6}	5,59	Kolthoff
Codein	15°	1 × 10^{-7}	7,0	Weise und Levy
,,	15°	9 × 10^{-7}	6,05	Kolthoff
Colchicin		10^{-14}	14,0	Weise und Levy
,,	15°	4,5 × 10^{-13}	12,35	Kolthoff
Ecgonin	15°	6 × 10^{-12}	11,22	,,
Emetin	15°	1,98 × 10^{-6}	5,70	Veley (2)
,,	15°	1,7 × 10^{-6}	5,77	Kolthoff
2. Stufe		5 × 10^{-7}	5,30	Weise und Levy
2. ,,	15°	2,3 × 10^{-7}	6,64	Kolthoff
Hydrastin	15°	1,0 × 10^{-7}	7,0	Veley (2)
,,	15°	1,7 × 10^{-8}	7,77	Kolthoff
Isochinolin	15°	3,6 × 10^{-10}	9,44	Veley (2)
Coffein	40°	4,1 × 10^{-14}	11,39	Wood
Coniin	25°	1,3 × 10^{-3}	2,89	Bredig
,,	15°	8 × 10^{-4}	3,1	Kolthoff
Morphin	15°	6,8 × 10^{-7}	6,17	,,
Narcein	15°	2 × 10^{-11}	10,7	,,
Narkotin	15°	7,9 × 10^{-8}	7,10	Veley (2)
,,	15°	1,5 × 10^{-8}	7,83	Kolthoff
Nicotin	15°	7 × 10^{-7}	6,16	,,
2. Stufe	15°	1,4 × 10^{-11}	10,86	,,
Papaverin	15°	9 × 10^{-8}	7,05	Veley
,,	15°	8,15 × 10^{-9}	8,09	Kolthoff
Physostigmin	15°	7,6 × 10^{-7}	6,12	,,
,,	15°	5,7 × 10^{-13}	12,24	,,
Piperazin	25°	6,4 × 10^{-5}	4,19	Bredig
2. Stufe	15°	3,7 × 10^{-9}	8,43	Kolthoff
Piperidin	25°	1,6 × 10^{-3}	2,80	Bredig

Name	Temp.	Konstante	Basen-exponent	Untersucht von
Piperin		$1,0 \times 10^{-14}$	14,0	WEISE und LEVY
„	18°	$5,8 \times 10^{-13}$	12,22	KOLTHOFF
Pilocarpin.	15°	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	VELEY
„	15°	7×10^{-8}	7,15	KOLTHOFF
2. Stufe	15°	$4,2 \times 10^{-11}$	10,39	VELEY
2. „	15°	2×10^{-13}	12,7	KOLTHOFF
Pyridin	25°	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64	LUNDEN
„	15°	$1,25 \times 10^{-9}$	8,90	KOLTHOFF
Solanin	15°	$2,2 \times 10^{-7}$	6,66	„
Spartein		$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	WEISE und LEVY
„	15°	$5,7 \times 10^{-3}$	2,24	KOLTHOFF
2. Stufe		10^{-6}	6,0	WEISE und LEVY
2. „	15°	$3,1 \times 10^{-10}$	9,5	KOLTHOFF
Strychnin	15°	$1,43 \times 10^{-7}$	6,85	VELEY
„	15°	$1,0 \times 10^{-6}$	6,0	KOLTHOFF
2. Stufe	15°	6×10^{-11}	10,22	VELEY
2. „	15°	2×10^{-12}	11,7	KOLTHOFF
Thebain.	15°	9×10^{-7}	6,05	„
Theobromin	40°	$4,8 \times 10^{-14}$	13,32	WOOD
Theophyllin	25°	$1,9 \times 10^{-14}$	13,72	„
„		$1,2 \times 10^{-14}$	13,92	WEISE und LEVY

Literatur: Anorganische Säuren und Basen.

WOOD: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 93, S. 411. 1908.
LUTHER: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 13, S. 297. 1907.
LUNDEN: Journ. de Chim. Phys. Bd. 5, S. 574. 1907.
WALKER und CORMACK: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 27, S. 5. 1900.
AUERBACH und PICK: Arb. a. d. Reichs-Gesundheitsamte Bd. 38, Heft 2. 1911.
AUERBACH und ZEGLIN: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 103, S. 178. 1923.
ABBOTT und BRAY: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 31, S. 729, 760. 1909.
BLANCHARD: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 41, S. 681. 1902; Bd. 51, S. 122. 1905.
HASTINGS und VAN SLYKE: Journ. of biol. chem. Bd. 53, S. 259. 1922.
JELLINEK: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 76, S. 257. 1911.
KERP und BAUER: Arb. a. d. Reichs-Gesundheitsamte Bd. 26, S. 299. 1907.
KOLTHOFF: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 109, S. 69. 1920.
JOYNER: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 77, S. 103. 1912.
BREDIG: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 13, S. 191, 322. 1894.
KNOX: Transact. Farad. soc. Bd. 43. 1908.
NOYES en STEWART: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 32, S. 1133. 1910.

Organische Säuren und Basen.

BIDDLE: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 37, S. 2092. 1915.
BREDIG: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 13, S. 191, 289. 1894.
CHANDLER: Journ. of the Americ. chem soc. Bd. 30, S. 694. 1908.
DRUCKER: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 49, S. 563. 1904.
FRANKE: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 16, S. 463. 1895.
JONES und Mitarbeiter: Amer. Chem. Journ. Bd. 44, S. 159. 1910; Bd. 46, S. 56. 1912.
KOLTHOFF: Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 111, S. 50. 1920.
LUNDEN: Journ. de Chim. Phys. Bd. 5, S. 145. 1907.
MADSEN: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 36, S. 290. 1901.
OSTWALD: Zeitschr. f. physikal. Chem. (1) Bd. 3, S. 170; (2) S. 241; (3) S. 369; Tabelle 418—422.
ROTH: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 33, S. 2032. 1908.
ROTHMUND und DRUCKER: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 46, S. 827. 1903.
VELEY: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 93, S. 652, 2122. 1908; Bd. 95, S. 1, 758. 1909.
WALDEN: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 8, S. 433. 1891; Bd. 10, S. 563, 638. 1892; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 29, S. 1699. 1896.
WEISE und LEVY: Journ. de Chim. Phys. Bd. 14, S. 261. 1916.
WHITE und JONES: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 44, S. 197. 1910.
WINKELBLECH: Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 36, S. 546. 1901.
WOOD: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 89, S. 1831. 1906.

Tabelle IV.

Umschlagsgebiet von Indicatoren.

Indicator	Umschlags-gebiet in p_H	Saure — alkalische Färbung	Indicatormenge in 10 ccm	
Methylviolett	0,1— 1,5	gelb — blau	3—8	Tr. 0,5 ‰
„	1,5— 3,2	blau — violett	1—4	„ 0,5 ‰
Methanilgelb	1,2— 2,3	rot — gelb	3—5	„ 1 ‰
Thymolsulfonphthalein	1,2— 2,8	rot — gelb	2—5	„ 1 ‰
Tropäolin 00	1,3— 3,2	rot — gelb	1—3	„ 1 ‰
Benzopurpurin. . . .	1,3— 5,0	blauviolett—orange	1—3	„ 0,5 ‰
β-Dinitrophenol . . .	2,4— 4,0	farblos — gelb	1—4	„ 1 ‰
α- „ . . .	2,8— 4,4	farblos — gelb	1—4	„ 1 ‰
Dimethylgelb . . . . (= Dimethylamino-azobenzol)	2,9— 4,0	rot — gelb	5—10	„ 1 ‰
Methylorange	3,1— 4,4	rot — orangegelb	3—5	„ 1 ‰
Tetrabromphenol-sulfophthalein . . .	3,0— 4,6	gelb — blau	2—5	„ 1 ‰
Kongo	3,0— 5,2	blauviolett — rot	1—5	„ 1 ‰
Alizarin-Natrium. . .	3,7— 5,2	gelb — violett	1—5	„ 1 ‰
Resasurin	3,8— 6,5	orange—dunkelviolett	1—5	„ 1 ‰
γ-Dinitrophenol . . .	4,0— 5,4	farblos — gelb	1—5	„ 1 ‰
Isopicraminsäure . .	4,1— 5,6	rosa — gelb	1—5	„ 0,5 ‰
Methylrot	4,2— 6,3	rot — gelb	2—4	„ 2 ‰
Lackmoid	4,4— 6,4	rot — blau	1—5	„ 2 ‰
p-Nitrophenol	5,0— 7,0	farblos — gelb	3—20	„ 4 ‰
Dibromokresolsulfo-phthalein	5,2— 6,8	gelb — purpur	1—4	„ 1 ‰
Dibromthymolsulfo-phthalein	6,0— 7,6	gelb — blau	1—4	„ 1 ‰
Neutralrot.	6,8— 8,0	rot — gelb	2—4	„ 1 ‰
m-Nitrophenol . . .	6,8— 8,4	farblos — gelb	5—10	„ 3 ‰
Azolitmin (Lackmus)	5,0— 8,0	rot — blau	10—20	„ 2 ‰
Phenolsulfophthalein	6,8— 8,0	gelb — rot	1—4	„ 1 ‰
Rosolsäure	6,9— 8,0	braun — rot	1—4	„ 1 ‰
Diortho-hydroxystyril-keton.	7,3— 8,7	gelb — grün	1—5	„ 0,5 ‰
o-Cresolsulfophthalein	7,2— 8,8	gelb — purpurrot	1—4	„ 1 ‰
Brillantgelb	7,4— 8,5	gelb — rotbraun	1—3	„ 1 ‰
α-Naphtholphthalein .	7,3— 8,7	rosa — blau	2—5	„ 1 ‰
Tropäolin 000	7,6— 8,9	braungelb — rosarot	1—5	„ 1 ‰
Curcumin	7,8— 9,2	gelb — rotbraun	1—5	„ 1 ‰
Thymolsulfophthalein	8,0— 9,6	gelb — blau	1—4	„ 1 ‰
Phenolphthalein . . .	8,2—10,0	farblos — rot	3—20	„ 1 ‰
α-Naphtholbenzein . .	9,0—11,0	gelb — blau	1—5	„ 0,5 ‰

Tabelle IV.

Indicator	Umschlagsgebiet in p_H	Saure — alkalische Färbung	Indicatormenge in 10 ccm
Thymolphthalein . . .	9,3—10,5	farblos — blau	3—10 „ 1 ‰
Alizaringelb	10,1—12,1	gelb — lila	5—10 „ 1 ‰
Salicylgelb	10,0—12,0	schwachgelb – orangebraun	1—4 „ 1 ‰
Tropäolin 0	11,0—13,0	gelb — orangebraun	5—10 „ 1 ‰
Alizarinblau S . . .	11,0—13,0	grün — blau	1—5 „ 0,5‰
Poirriers Blau	11,0—13,0	blau — violettrosa	1—5 „ 1 ‰
Nitramin	11,0—13,5	farblos — orangebraun	1—3 „ 1 ‰



Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Von Dr. **Leonor Michaelis,** a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. In 3 Teilen.

Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen.** Mit 32 Textabbildungen. Unveränderter Neudruck. 1923. GZ. 11

Zweiter Teil: **Methodik.** In Vorbereitung.

Dritter Teil: **Physiologie.** In Vorbereitung.

(Bildet Band I der Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere.)

PH-Tabellen, enthaltend ausgerechnet die Wasserstoffexponentwerte, die sich aus gemessenen Millivoltzahlen bei bestimmten Temperaturen ergeben. Gültig für die gesättigte Kalomel-Elektrode. Von Professor Dr. **Arvo Ylppö,** Helsingfors (Finnland). Zweite, unveränderte Auflage. Unveränderter Neudruck. 1922. GZ. 2.8

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der höheren Mathematik. Von Dr. phil. **E. Eichwald,** ehemaliger Assistent, und Dr. phil. **A. Fodor,** erster Assistent am Physiologischen Institut der Universität Halle a. S. Mit 119 Abbildungen und 2 Tafeln. 1919. GZ. 24

Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. Von Dr. **Walther Dietrich.** Zweite, verbesserte Auflage. Mit 6 Abbildungen. 1923. GZ. 2.8

Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie, für Mediziner und Biologen. Von Dr. med. **Leonor Michaelis,** a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 40 Textabbildungen. 1922. GZ. 5

Grundbegriffe der Kolloidchemie und ihre Anwendung in Biologie und Medizin. Einführende Vorlesungen. Von Dr. **Hans Handovsky,** Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 6 Abbildungen. 1923. GZ. 2.2

Fachausdrücke der physikalischen Chemie. Ein Wörterbuch. Von Dr. med. **Bruno Kisch,** a. o. Professor an der Universität Köln a. Rh. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. 1923. GZ. 4

Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. Von Dr. **Leonor Michaelis,** a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, erweiterte u. verbesserte Auflage. Mit 117 Textabbildungen. 1922. GZ. 9

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Kurzes Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Von **Julius Gróh**, o. ö. Professor der Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Budapest. Übersetzt von **Paul Hári**, o. ö. Professor der physiologischen und pathologischen Chemie an der Universität Budapest. Mit 69 Abbildungen. 1923. Gebunden GZ. 8

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von **Alfred Stock** und **Arthur Stähler**. Dritte, durchgesehene Auflage. Mit 36 Textfiguren. 1920. GZ. 3.5

Ernst Schmidt, Anleitung zur qualitativen Analyse. Herausgegeben und bearbeitet von Dr. **J. Gadamer**, o. Professor der pharmazeutischen Chemie und Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Marburg. Neunte, verbesserte Auflage. 1922. GZ. 2.5

Der Gang der qualitativen Analyse. Für Chemiker und Pharmazeuten. Bearbeitet von Dr. **Ferdinand Henrich**, Professor an der Universität Erlangen. Mit 4 Textfiguren. 1919. GZ. 1.2

Leitfaden der Mikroparasitologie und Serologie. Mit besonderer Berücksichtigung der in den bakteriologischen Kursen gelehrten Untersuchungsmethoden. Ein Hilfsbuch für Studierende, praktische und beamtete Ärzte. Von Professor Dr. **E. Gotschlich**, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität Gießen, und Professor Dr. **W. Schürmann**, Privatdozent der Hygiene und Abteilungsvorstand am Hygienischen Institut der Universität Halle a. S. Mit 213 meist farbigen Abbildungen. 1920. GZ. 9.4; gebunden GZ. 12

Mikroskopie und Chemie am Krankenbett. Begründet von **Hermann Lenhartz**, fortgesetzt und umgearbeitet von Professor Dr. **Erich Meyer**, Direktor der Medizinischen Klinik in Göttingen. Zehnte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 196 Textabbildungen und einer Tafel. 1922. Gebunden GZ. 12

Mikrobiologisches Praktikum. Von Professor Dr. **Alfred Koch**, Direktor des Landwirtschaftlich-Bakteriologischen Instituts der Universität Göttingen. Mit 4 Textabbildungen. 1922. GZ. 3.6

Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch. Von **Rudolf Ochs**. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 244 Textfiguren und 1 Spektraltafel. 1921. Gebunden GZ. 10

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.